



Transport Laplacien aux interfaces irrégulière: Etude théorique, numérique et expérimentale.

Denis S Grebenkov

► To cite this version:

Denis S Grebenkov. Transport Laplacien aux interfaces irrégulière: Etude théorique, numérique et expérimentale.. Autre [cond-mat.other]. Ecole Polytechnique X, 2004. Français. NNT: . pastel-00000853

HAL Id: pastel-00000853

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000853>

Submitted on 23 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Polytechnique
Discipline : Physique

par

Denis S. GREBENKOV

**TRANSPORT LAPLACIEN AUX INTERFACES
IRREGULIERES : ETUDE THEORIQUE,
NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE**

Thèse soutenue le 2 juillet 2004 devant le jury composé de :

M. Edouard BREZIN	Président
M. Marc-Olivier COPPENS	Rapporteur
M. Bertrand DUPLANTIER	Rapporteur
M. Marcel FILOCHE	Examineur
M. Bernard SAPOVAL	Directeur de thèse
M. Wendelin WERNER	Examineur
M. Michel LAPIDUS	Invité

Remerciements

Grâce à mes parents, la recherche scientifique était pour moi tout d'abord comme une activité de création et d'inspiration, un défi intellectuel. Au cours de mes études scolaires et universitaires, j'ai appris que la recherche est aussi un travail dur, exigeant des efforts physiques et intellectuels. Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à vaincre ces difficultés au lycée, à l'université, dans les grandes écoles françaises. Ce travail n'aurait jamais pu être réalisé sans leur participation.

Bien que ma thèse de doctorat ait officiellement commencée le premier octobre 2001, elle a débuté juste après mon premier rendez-vous avec Bernard Sapoval et Marcel Filoche en 1999. Etant à la recherche d'un stage scientifique à l'Ecole Polytechnique, je suis tombé sur un titre qui m'a paru tout à fait curieux. Après une heure de discussion, j'ai compris que c'était le sujet scientifique que je recherchais depuis des années. C'était le sujet qui répondait à la fois à ma passion des mathématiques et de la physique. Le sujet exigeait une étude théorique pluridisciplinaire et diverses simulations numériques. Le sujet permettait d'appliquer des calculs mathématiques abstraits à des problèmes pratiques importants. Je remercie vivement Bernard Sapoval pour m'avoir donné ce sujet de thèse et guidé dans le travail avec beaucoup d'enthousiasme. Ce sujet, orienté vers des mathématiques, ne pouvait pas être réalisé sans la participation permanente de Marcel Filoche, mon codirecteur de thèse. Ses explications claires et complètes, ses remarques, ses conseils pratiques, enfin, le grand travail sur ce mémoire, méritent tous mes remerciements.

Je remercie Marc-Olivier Coppens et Bertrand Duplantier, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire de thèse, ainsi que Edouard Brézin et Wendelin Werner, qui me font l'honneur de faire partie du jury de soutenance. Je remercie également Michel Lapidus d'avoir accepté d'être invité à la soutenance.

Mes remerciements chaleureux vont à tous ceux du laboratoire de physique de la matière condensée où j'ai passé un très agréable séjour : chercheurs, thésardes et thésards, ingénieurs et techniciens, secrétaires. En particulier, je voudrais remercier le directeur du laboratoire Michel Rosso et le chef de notre groupe Mathis Plapp dont la bienveillance et la bonne humeur m'ont soutenu dès le début. Au cours de ces années, j'étais dans le bureau avec Jean-François Gouyet qui a généreusement répondu à mes nombreuses questions.

L'intérêt particulier de cette thèse était sa relation avec l'expérimentation. A cette occasion, j'aimerais bien remercier Elisabeth Chassaing qui m'a très aimablement appris la technique de mesure de l'impédance en électrochimie. Les résultats expérimentaux du chapitre 7 ont été obtenus dans le Centre d'Etude de la Chimie Métallurgique sous sa direction. Mes remerciements vont également à Philippe Bujard et Christian Vasseur qui ont fabriqué les belles électrodes de Von Koch pour cette étude.

Mes recherches ayant été orientées vers les mathématiques, j'ai eu l'occasion de communiquer avec plusieurs mathématiciens tout à fait remarquables. Au cours de mon séjour à l'Institut de Mittag-Leffler à Stockholm, j'ai fait connaissance avec Peter Jones, Nikolai Makarov et Benoît Mandelbrot. Grâce à eux, mon séjour en Suède a été très productif et de grand intérêt. La plupart des résultats du chapitre 3 ont été inspirés par ces discussions. L'étude du passage mathématique de la description discrète à la description continue a nécessité d'approfondir mes connaissances en processus stochastiques, où les discussions avec Wendelin Werner et les conseils de Rama Cont ont été très utiles. Ensuite, la mise

en évidence de l'applicabilité de l'opérateur de Dirichlet-Neumann aux phénomènes de transport laplacien a été réalisée avec le soutien important de Mikhail Agranovich, Mikhail Birman, Leonid Pastur, Roman Shterenberg.

Je voudrais remercier mes amis qui ont trouvé du temps pour la relecture partielle de mon mémoire, notamment, Marie-Francine et Philippe Roy, et Elena Bertseva. Leurs corrections et conseils ont permis d'améliorer nettement le texte. Les discussions fréquentes avec Maddalena Felici, Serguei Shadchin et Peter Tankov ont été toujours intéressantes et très utiles à l'avancement du travail.

Enfin, je remercie mes parents, Marina et Serguei, pour leur patience et leurs encouragements dans mon travail en France. C'est à eux que je dédie ma thèse.

Résumé

L'objectif premier de cette thèse est le développement d'une approche théorique des divers phénomènes de transport laplacien aux interfaces irrégulières : diffusion stationnaire à travers des membranes semi-perméables, transport électrique vers une électrode non bloquante dans un électrolyte, catalyse hétérogène sur une surface catalytique. L'influence de l'irrégularité géométrique, qui joue un rôle primordial dans ces phénomènes, peut être intégralement prise en compte à l'aide d'un opérateur purement mathématique, dit *opérateur de Dirichlet-Neumann*. Ses propriétés spectrales déterminent complètement la réponse linéaire d'un système considéré.

Une étude numérique approfondie des différents aspects du transport laplacien aux interfaces irrégulières, modélisées ici par des frontières de Von Koch déterministes ou stochastiques, a apporté de nombreux résultats dont les plus importants sont : mise en évidence de la très faible proportion de modes propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann contribuant à l'impédance de la frontière, interprétation des valeurs propres de cet opérateur comme inverses des longueurs caractéristiques de l'interface, déduction d'un modèle analytique de l'impédance. En particulier, le modèle mathématique développé, qui exploite la hiérarchie des échelles caractéristiques, permet d'étudier des préfractales d'ordre très élevé. L'étude numérique de la mesure harmonique, dont la densité représente les probabilités de premier contact (analogue du courant primaire en électrochimie), a d'ailleurs permis de mettre au point une méthode de marches aléatoires rapides adaptées aux frontières de Von Koch considérées et de déterminer les dimensions multifractales avec une très bonne précision.

Enfin, l'étude expérimentale avec une électrode de Von Koch a montré que cette approche théorique permet de prendre en compte l'irrégularité géométrique sans connaître le mécanisme de transport microscopique, ce qui ouvre toute une nouvelle branche d'applications possibles en électrochimie.

Mots clés : Transport laplacien, diffusion stationnaire, problème aux limites mixtes, irrégularité géométrique, fractale, analyse multifractale, opérateur de Dirichlet-Neumann, opérateur d'auto-transport brownien, mesure harmonique (étalée), probabilités de premier contact, marches aléatoires, mouvement brownien (partiellement) réfléchi, mesures électrochimiques, impédance spectroscopique, électrodes non bloquantes, membranes semi-perméables, catalyse hétérogène, approximation de l'arpenteur.

Abstract

The primary objective of the thesis is to develop a theoretical approach of the various Laplacian transfer phenomena towards irregular interfaces : stationary diffusion through semi-permeable membranes, electric transport towards non blocking electrodes (in an electrolyte), heterogeneous catalysis on catalytic surfaces. The influence of an irregular geometry, crucial for these phenomena, can be fully taken into account using a mathematical operator called *Dirichlet-to-Neumann* operator. Its spectral properties completely determine the linear response of the system in question.

An extensive numerical study of different aspects of the Laplacian transfer towards irregular interfaces, modelled by deterministic or stochastic Koch boundaries, has led us to numerous results. Most importantly, it has been established that the proportion of eigenmodes of the Dirichlet-to-Neumann operator contributing to the impedance of the interface is very low. It has been shown that its eigenvalues can be interpreted as the inverses of characteristic lengths of the boundary. An analytical model of the impedance of self-similar fractals was developed. In particular, this model is based on a hierarchy of characteristic scales of the boundary and allows to study finite generations (prefractals) of arbitrarily high order.

The fast random walk algorithm has been adapted to Koch boundaries in order to study the density of the harmonic measure which represents the distribution of hitting probabilities (analog of the primary current in electrochemistry). Its multifractal dimensions have been computed with a very high accuracy using a conjectured extension of the logarithmic development of local multifractal exponents for regular fractals.

At last, the experimental study of Koch electrodes showed that our theoretical approach allows to take into account the geometrical irregularity without specific knowledge of the microscopic transport mechanism. This result opens a new branch of possible applications, in electrochemistry or in other fields.

Key words : Laplacian transfer, stationary diffusion, boundary value problems, geometrical irregularity, fractals, multifractal analysis, Dirichlet-to-Neumann operator, Brownian self-transport operator, (spread) harmonic measure, hitting probabilities, random walks, (partially) reflected Brownian motion, electrochemical measures, spectroscopic impedance, non blocking electrodes, semi-permeable membranes, heterogeneous catalysis, Land Surveyor Approximation.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Introduction	xi
Liste des notations	xv
1 Les phénomènes de transport laplacien	1
1.1 Exemples de phénomènes de transport laplacien	1
1.1.1 Problème de deux électrodes	1
1.1.2 Diffusion à travers des membranes semi-perméables	3
1.1.3 Catalyse hétérogène	5
1.1.4 Résonance magnétique nucléaire dans des milieux poreux	7
1.1.5 Description mathématique générale	7
1.2 Problème aux limites : généralités	8
1.3 Comportement anormal de l'impédance	9
1.3.1 Condensateurs simples	9
1.3.2 Du condensateur simple au comportement anormal	10
1.4 Théorie de la double couche	24
1.5 Approche par l'opérateur d'auto-transport brownien	28
1.6 Conclusion	35
2 L'opérateur d'auto-transport brownien	37
2.1 Définition mathématique	37
2.1.1 Discrétisation de l'interface	37
2.1.2 Marches aléatoires simples	39
2.1.3 Opérateur d'auto-transport brownien	41
2.1.4 Notion de source	43
2.2 Construction de l'opérateur	45
2.2.1 Méthode de Monte Carlo	45
2.2.2 Méthode des éléments frontières	46
2.2.3 Distribution de probabilités de premier contact	47
2.2.4 Potentiel du demi-réseau	49
2.2.5 Domaines à frontière à support compact	50
2.2.6 Conditions périodiques	53
2.2.7 Présence de la source plane	55
2.2.8 Réalisation pratique	56

2.3	Etude de la surface plane	58
2.3.1	Cas bidimensionnel	58
2.3.2	Cas tridimensionnel	61
2.3.3	Cas multidimensionnel	64
2.3.4	Mesure harmonique	65
2.3.5	L'opérateur d'étalement	65
2.4	Structure hiérarchique de l'opérateur	66
2.5	Conclusion	73
3	La limite continue	75
3.1	Passage direct à la limite continue	76
3.2	Mouvement brownien avec sauts	77
3.2.1	Mouvement brownien	77
3.2.2	Mouvement brownien avec sauts	79
3.2.3	Passage formel à la limite continue	81
3.3	Mouvement brownien partiellement réfléchi	82
3.3.1	Représentation alternative du mouvement brownien avec sauts . .	82
3.3.2	Temps local du mouvement brownien	83
3.3.3	Mouvement brownien partiellement réfléchi	84
3.4	Etude d'une surface plane	86
3.4.1	Mouvement brownien dans un demi-espace	86
3.4.2	Mouvement brownien partiellement réfléchi	87
3.4.3	Distribution des temps d'absorption	87
3.4.4	Distribution des probabilités d'absorption	89
3.4.5	Proportion des trajectoires aplaties	92
3.4.6	Cas bidimensionnel	94
3.4.7	Cas tridimensionnel	96
3.5	Effet d'étalement	98
3.5.1	Région caractéristique d'absorption	99
3.5.2	Justification de l'approximation de l'arpenteur	101
3.6	Conclusion	102
4	L'opérateur de Dirichlet-Neumann	105
4.1	Définition et propriétés générales	105
4.2	Lien avec l'impédance spectroscopique	110
4.3	Interprétation électrique	118
4.4	Lien avec l'approche de Halsey et Leibig	120
4.5	Interprétation probabiliste	123
4.6	Comportement anormal de l'impédance effective	127
4.7	Surfaces particulières	129
4.7.1	Disque	129
4.7.2	Sphère	131
4.7.3	Rectangle	132
4.7.4	Parallélépipède	133
4.7.5	Généralisation multidimensionnelle	134
4.7.6	Conséquences importantes	134
4.8	Conclusion	136

5	Le transport laplacien aux interfaces irrégulières	137
5.1	Approximation par l'opérateur d'auto-transport brownien	138
5.2	Irrégularités simples : pore carré	140
5.3	Courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$	145
5.3.1	Localisation du spectre	145
5.3.2	Approximation à deux modes pour la première génération	147
5.3.3	Réduction des modes	149
5.3.4	Echelles caractéristiques de la frontière	153
5.3.5	Réduction de modes pour les générations plus élevées	153
5.3.6	Impédance spectroscopique	154
5.3.7	Approximation des modes principaux	157
5.3.8	Modèle analytique de l'impédance spectroscopique	158
5.3.9	Courbe de Von Koch aléatoire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$	161
5.4	Courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$	163
5.5	Courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4$	168
5.6	Surface de Von Koch de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$	171
5.7	Modèle analytique de l'impédance spectroscopique	178
5.7.1	Deux limites asymptotiques	179
5.7.2	Régime fractal	179
5.7.3	Impédance des générations élevées	182
5.7.4	Exposant de corrélation de la mesure harmonique	183
5.8	Conclusion	185
6	La mesure harmonique et la mesure harmonique étalée	189
6.1	Comportement multifractal	189
6.2	Développement logarithmique	191
6.3	Méthode des marches aléatoires rapides	193
6.3.1	Mise en œuvre dans le cas des frontières de Von Koch	195
6.4	Propriétés multifractales de la mesure harmonique	198
6.4.1	Courbe de Von Koch quadrangulaire	198
6.4.2	Surface de Von Koch cubique concave	207
6.4.3	Précision de calcul	213
6.5	Propriétés multifractales de la mesure harmonique étalée	217
6.5.1	Arguments qualitatifs	217
6.5.2	Simulations numériques	222
6.5.3	Généralisation possible à des fractales mathématiques	223
6.5.4	Lien avec le comportement anormal de l'impédance spectroscopique	225
6.6	Conclusion	229
7	Etude expérimentale d'une électrode de Von Koch	233
7.1	Electrode idéalisée : prédictions théoriques	234
7.2	Mesure expérimentale de l'impédance	237
7.2.1	Electrodes étudiées	237
7.2.2	Préparation des échantillons	239
7.2.3	Technique de mesure	241
7.3	Résultats expérimentaux	243
7.3.1	Impédance des électrodes plates	243

7.3.2	Modèle à capacité surfacique dépendant de la fréquence	245
7.3.3	Généralisation de l'approche théorique	245
7.3.4	Impédance de la première génération en nickel	246
7.3.5	Impédance de la deuxième génération en laiton	247
7.4	Conclusion	249
Conclusion		251
A Rappels mathématiques		259
A.1	Equation de Laplace dans un disque	259
A.2	Equation de Laplace dans une boule	260
A.3	Espaces de Sobolev	261
A.4	Mesure et dimension de Hausdorff	261
A.5	Notion de fractalité	263
A.6	Méthode de relaxation	265
A.7	Fonction de Green	266
A.8	Régression linéaire simple	266
B Marches aléatoires sur divers réseaux		269
B.1	Technique des fonctions caractéristiques	269
B.2	Réseau carré	271
B.3	Réseau hypercubique	273
B.4	Réseau carré tourné de 45°	274
B.5	Réseau hexagonal	276
B.6	Réseau triangulaire	278
B.7	Marches aléatoires généralisées sur le réseau hexagonal	279
B.8	Marches aléatoires généralisées sur le réseau carré	283
C Quelques démonstrations		285
C.1	Anneau circulaire	285
C.2	Couche sphérique	286
C.3	Opérateur de Dirichlet-Neumann dans une boule d-dimensionnelle	287
C.4	Potentiel du demi-réseau	292
C.5	Potentiel de la bande infinie	294
C.6	Problème de symétrie de l'opérateur d'auto-transport brownien	295
C.7	Calcul direct du noyau de l'opérateur d'étalement	296
Bibliographie		301

Introduction

De nombreux processus physiques et chimiques se produisent aux interfaces entre deux milieux. Or la géométrie, éventuellement complexe, de cette interface peut dramatiquement influencer les propriétés physiques du système total. On en trouve des illustrations en physiologie (échange gazeux à travers une membrane alvéolaire), en électrochimie (transport électrique au sein de l'électrolyte vers une électrode), en chimie (réaction chimique sur une surface catalytique), ou encore en résonance magnétique nucléaire (diffusion des spins dans les milieux poreux).

Dans le cas d'une interface à géométrie simple (par exemple, un condensateur plat), l'impédance spectroscopique représentant la réponse linéaire d'une cellule électrolytique varie linéairement avec la résistivité de l'électrode de travail. A contrario, une géométrie complexe de l'électrode de travail conduit à un comportement anormal appelé aussi comportement de déphasage constant : dans un certain régime, l'impédance spectroscopique varie selon une loi de puissance avec un exposant qui peut être relié à la rugosité de l'interface et, en particulier, à sa dimension fractale. On trouve un autre exemple d'une forte influence de la géométrie dans les processus de la respiration des mammifères. En effet, l'oxygène est transporté dans les bronches par convection et puis diffuse vers les membranes alvéolaires disposées également selon une géométrie complexe. La présence de cette dernière fournit alors, par le biais du masquage diffusionnel qui permet de moduler l'efficacité de transfert gazeux des poumons, un mécanisme de contrôle et d'adaptation du processus respiratoire. Le rôle prépondérant de la géométrie de l'interface se manifeste aussi en catalyse hétérogène. Afin d'augmenter l'efficacité des catalyseurs, on les produit sous forme de poreux (zéolites) afin de créer une surface spécifique considérable. On retrouve enfin cette influence de la géométrie sur la réponse par RMN de milieux confinés.

Bien que ces phénomènes soient de nature assez différente, ils peuvent tous être modélisés de manière schématique par une équation de Laplace avec une condition aux limites mixte. Or l'introduction d'une irrégularité géométrique sur l'interface, combinée à cette condition aux limites mixte fait apparaître dans ce problème, dit *de transport laplacien*, pourtant très classique, de nouveaux effets remarquables.

Des travaux pluridisciplinaires portant sur les phénomènes de transport laplacien ont montré l'importance d'une synthèse approfondie des différentes techniques pour comprendre l'essentiel de ces phénomènes. En particulier, les tentatives d'explications de nombreux résultats expérimentaux portant sur le comportement anormal de l'impédance spectroscopique ont suscité le développement de multiples approches théoriques. Parmi celles-ci, l'approche discrète proposée par Filoche et Sapoval permet de mesurer l'impact de la géométrie de l'interface sur les propriétés physiques de la cellule électrochimique ou diffusive via un opérateur purement mathématique dit *opérateur d'auto-transport brownien*. Cet opérateur est représenté par une matrice dont les éléments sont les probabilités d'aller directement d'un site à un autre site de la même interface discrétisée par une marche aléatoire dans le volume, sans rencontrer l'interface ou la source durant la marche. Les propriétés spectrales de cet opérateur permettent de déterminer intégralement la réponse physique du système considéré, qu'il s'agisse de l'impédance d'une cellule électrochimique, de l'efficacité de membranes semi-perméables, ou de la réactivité totale d'un système catalytique. De plus, cette approche permet de quantifier l'influence de l'irrégularité géométrique sur les propriétés de transport.

Cette thèse a pour but d'étudier théoriquement et numériquement plusieurs aspects

des phénomènes de transport laplacien aux interfaces irrégulières, que nous regrouperons selon trois thèmes :

1. Construction de l'opérateur d'auto-transport brownien.

L'introduction de l'opérateur d'auto-transport brownien permet d'expliciter l'impact de la géométrie irrégulière sur les propriétés physiques du système considéré. Cet opérateur ayant été initialement introduit à l'aide des marches aléatoires sur réseau, on peut aisément imaginer de construire cet opérateur par une méthode de Monte Carlo : pour chaque site frontière, on lance un grand nombre de marcheurs aléatoires en comptant les fréquences d'arrivée sur les différents sites frontières. Cependant, cette méthode est inefficace pour au moins deux raisons : elle réclame un nombre gigantesque de simulations nécessaires pour obtenir une précision satisfaisante, et elle demande autant de calculs qu'il existe de sites de départ. Pour palier ces inconvénients, une autre méthode numérique, dite *méthode des éléments frontières*, a été développée.

2. Justification mathématique du passage à la limite continue.

Il est classique, en physique, de transformer un problème aux dérivées partielles continu en un problème discret, soit parce que l'on peut en tirer une solution analytique, soit pour développer une méthode de résolution appropriée. Ce type d'approche requiert cependant, une fois la solution trouvée, de pouvoir effectuer la transformation inverse. Avec l'opérateur d'auto-transport brownien, nous nous retrouvons dans la situation opposée. Partant d'une description microscopique discrète et probabiliste, on s'aperçoit que la limite continue naïve de cet opérateur est simplement l'identité.

On montrera alors que l'on peut justifier une procédure de renormalisation qui introduit le mouvement brownien partiellement réfléchi et permet de définir une limite non triviale de l'opérateur d'auto-transport brownien grâce à l'opérateur Dirichlet-Neumann.

3. Rôle de l'irrégularité géométrique dans la réponse du système.

Les principaux résultats de ce mémoire portent sur l'étude du transport laplacien aux interfaces irrégulières par le biais d'une approche diffusive. En particulier, notre approche a permis de montrer comment l'irrégularité géométrique intervenait dans la réponse globale du système à travers les propriétés spectrales de l'opérateur Dirichlet-Neumann.

Le mémoire de thèse se divise en sept chapitres et une conclusion auxquels s'ajoutent quelques annexes techniques.

Le premier chapitre présente le sujet d'étude, ainsi que divers cas concrets de transport laplacien : réponse d'une électrode métallique, diffusion stationnaire à travers une membrane semi-perméable, catalyse hétérogène, résonance magnétique nucléaire. Leur description mathématique par l'équation de Laplace avec condition aux limites mixte est exposée. Nous relatons ensuite le développement historique des études menées sur le comportement anormal de l'impédance d'une électrode irrégulière. En particulier, la théorie de la double couche de Halsey et Leibig et l'approche par l'opérateur d'auto-transport brownien de Filoche et Sapoval sont détaillées.

Le deuxième chapitre porte sur l'opérateur d'auto-transport brownien. Nous donnons la définition mathématique de cet opérateur en utilisant les marches aléatoires simples et

montrons comment cet opérateur peut être exprimé à l'aide de la distribution de probabilités de premier contact. La *méthode des éléments frontières*, qui permet de calculer cette distribution de probabilités de premier contact de façon efficace est ensuite présentée. Cette approche basée sur la théorie discrète du potentiel permet de construire l'opérateur d'auto-transport brownien pour toute frontière donnée. On s'intéresse ensuite aux propriétés de l'opérateur d'auto-transport brownien pour une surface plane. Le chapitre se conclut par la description de la structure hiérarchique de la matrice de cet opérateur Q dans le cas de frontières préfractales déterministes.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique des processus stochastiques associés au transport laplacien. La représentation des marches aléatoires simples avec réflexions sur la frontière par le mouvement brownien avec sauts permet d'étudier le passage à la limite continue, lorsque le paramètre de discrétisation tend vers 0, et de montrer que l'on retrouve bien la description du problème continu d'origine. On obtient alors que le processus stochastique continu correspondant est le *mouvement brownien partiellement réfléchi*, dont l'existence justifie l'utilisation de l'approche *discrète* de l'opérateur d'auto-transport brownien. De plus, nous trouvons que l'opérateur d'auto-transport brownien, normalisé d'une façon appropriée, tend vers un opérateur pseudodifférentiel, dit *opérateur Dirichlet-Neumann*.

Le quatrième chapitre est consacré aux propriétés de l'opérateur Dirichlet-Neumann \mathcal{M} . Celui-ci associe à une fonction f définie sur la frontière $\partial\Omega$ d'un domaine Ω la dérivée normale $\partial u/\partial n$ sur cette même frontière de la solution u du problème laplacien dans Ω , avec la condition aux limites $u = f$. Cet opérateur est autoadjoint, et son spectre est discret et borné inférieurement. Après avoir défini cet opérateur, nous proposons une approche complètement continue qui permet d'exprimer l'impédance d'une cellule électrolytique ou diffusive grâce à la décomposition spectrale de la densité de la mesure harmonique sur la base des vecteurs propres de l'opérateur Dirichlet-Neumann. D'une part, cette approche justifie la décomposition analogue déjà proposée avec l'opérateur d'auto-transport brownien. D'autre part, elle permet de s'affranchir du recours à la discrétisation du problème et au passage à la limite continue, en restant toujours dans le cadre du problème continu. Par conséquent, l'opérateur d'auto-transport brownien devient une version discrète de l'opérateur Dirichlet-Neumann ainsi qu'un outil efficace pour le déterminer numériquement. Il est aussi, par ailleurs, un moyen de «visualisation» ou de compréhension des résultats obtenus dans le formalisme purement continu.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude de l'opérateur Dirichlet-Neumann dans le cas des frontières simples permettant de comprendre ses propriétés et de se forger une intuition avant de passer à l'étude des surfaces irrégulières plus complexes. Tout d'abord, on s'intéresse à des irrégularités simples (pore carré). Pour une frontière donnée, on construit d'abord l'opérateur d'auto-transport brownien (discret), puis l'on étudie la limite où le paramètre de réseau tend vers 0, ce qui permet d'en déduire les propriétés spectrales de l'opérateur \mathcal{M} . On observe aussi la modification de l'impédance due à l'irrégularité. On s'intéresse ensuite aux frontières de Von Koch de dimension fractale variée. Certains effets intéressants sont constatés, en particulier, la localisation du spectre et la réduction des modes propres (seul un nombre très réduit de modes propres contribuent de fait à l'impédance spectroscopique). En d'autres termes, il est possible de formuler une expression analytique qui approche la réponse du système avec une très bonne précision. Cette étude théorique et numérique a ainsi permis de développer un modèle analytique de

l'impédance spectroscopique pour certaines frontières de Von Koch. Il s'agit en l'occurrence, à notre connaissance, du premier modèle basé sur un traitement rigoureux fournissant une expression analytique de l'impédance pour n'importe quelle génération de l'interface fractale. Enfin, nous examinons le cas des frontières de Von Koch aléatoires, qui sont des représentations plus réalistes d'interfaces physiques irrégulières. De manière générale, l'étude numérique de l'opérateur Dirichlet-Neumann pour des surfaces irrégulières permet de donner un sens physique aux valeurs propres de cet opérateur en les reliant aux échelles caractéristiques de l'interface.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude des mesures harmoniques associées au transport laplacien. Nous avons examiné les propriétés d'échelle de la mesure harmonique (induite par le mouvement brownien) et de la mesure harmonique étalée (induite par le mouvement brownien partiellement réfléchi) en utilisant la méthode des marches aléatoires rapides adaptées à la géométrie particulière de la courbe de Von Koch quadrangulaire et de la surface de Von Koch cubique concave. En particulier, nous avons pu calculer les dimensions multifractales de la mesure harmonique pour des frontières de Von Koch avec une très bonne précision, en conjecturant un développement logarithmique des exposants multifractals locaux, par ailleurs démontré pour les frontières lisses, ce qui a de facto fourni une justification de ce même développement dans le cas des frontières de Von Koch. De la même manière, nous avons étudié la mesure harmonique étalée et en avons observé la transition continue de la mesure harmonique vers la mesure de Hausdorff lorsque l'on fait varier le paramètre d'échelle ou la longueur Λ qui apparaît dans la condition aux limites mixte. Une généralisation conjecturale de cette mesure dans le cas des vraies fractales mathématiques a été proposée.

Au septième chapitre, nous présentons une étude expérimentale portant sur la réponse d'une électrode de Von Koch tridimensionnelle. Quelques électrodes métalliques (ou métallisées) ont été réalisées dont la surface reproduit les premières générations de la surface de Von Koch cubique. Ces électrodes ont été ensuite placées dans un électrolyte passivant afin de mesurer la dépendance de leur impédance en fonction de la fréquence de la tension appliquée. On constate que la micro-rugosité de la surface métallique fait apparaître une réponse anormale même pour une électrode plate. En combinant ces mesures et l'approche théorique développée au cours des chapitres précédents, on montre que l'on peut rendre compte du rôle de l'irrégularité géométrique de l'électrode dans la réponse du système complet.

Finalement, la conclusion présente un bilan des résultats obtenus au cours du mémoire. Certaines applications et perspectives possibles sont exposées et discutées.

Liste des notations

Pour simplifier la lecture, nous emploierons toujours les mêmes notations dans le texte. Notre étude concernant plusieurs domaines à la fois en physique et en mathématiques, nous présentons la liste des notations par l'ordre alphabétique.

$\partial\Omega$	Frontière d'un domaine Ω (continue ou discrète)
$ \cdot $	Norme (euclidienne)
(\cdot)	Produit scalaire entre deux vecteurs
$(\cdot)_{L^2}$	Produit scalaire continu dans l'espace L^2
∇	Gradient
Δ	Opérateur de Laplace (continu ou discret)
$\partial/\partial n$	Dérivée normale (continue ou discrète) orientée vers le volume
$\mathbf{1}, 1(s)$	Vecteur dont les composantes sont égales à 1 (fonction constante)
α	Indice des modes propres des opérateurs Q et \mathcal{M}
β	Exposant de déphasage constant de l'impédance
$\beta(\Lambda)$	Dérivée logarithmique de l'impédance
γ	Capacité surfacique
$\gamma(\Lambda, \delta)$	Exposant de l'impédance à l'échelle δ
$\Gamma_k^{(\delta)}$	Recouvrement à l'échelle δ
$\Gamma(z)$	Fonction d'Euler
δ	Paramètre d'échelle, une distance
$\delta(x - x'), \delta_{x,x'}$	Fonction δ de Dirac ou symbole de Kronecker
ε	Probabilité de réflexion
ϵ	Permittivité relative (constante diélectrique)
ϵ_0	Permittivité absolue du vide (constante électrique)
ζ	Impédance surfacique
$\zeta(\lambda)$	Transformée de Laplace inverse de l'impédance effective $Z(\Lambda)$
$\zeta(q, \delta)$	Moments de la mesure harmonique à l'échelle δ
$\zeta_{ent}(\delta)$	Entropie de la mesure harmonique à l'échelle δ
ζ_{ent}	Coefficient dans le développement logarithmique de $\zeta_{ent}(\delta)$
$\eta_d(z)$	Fonction représentant le rapport entre la densité $t_\Lambda(s)$ et son approximation $\tilde{t}_\Lambda(s)$
$\lambda(\omega)$	Paramètre dépendant de la fréquence
Λ	Paramètre central du problème
μ_α	Valeurs propres de l'opérateur \mathcal{M}
$\mu_k^{(g)}$	Positions des modes principaux (du modèle analytique)
ξ	Paramètre de réglage
ρ	Résistivité d'un électrolyte
$\hat{\rho}_t(s), \hat{\rho}_\omega(s)$	Densité des charges dans la double couche
$\rho_\Lambda(t)$	Densité de probabilité de la distribution de temps d'absorption
σ	Probabilité d'absorption

τ	Temps de saut
$\tau(q)$	Exposants multifractals de la mesure harmonique
$\tau(q, \delta)$	Exposants multifractals locaux de la mesure harmonique
$\tau(q, \Lambda, \delta)$	Exposants multifractals locaux de la mesure harmonique étalée
$\tau(q ; \xi)$	Fonction multifractale caractérisant les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée
$\tau_{\log}(q)$	Coefficient dans le développement logarithmique
ϕ	Flux élémentaire
$\phi_{0,j}$	Flux vers le site frontière j
$\phi_{\varepsilon,j}$	Flux à travers le site frontière j
$\phi_0(s)$	Densité de flux vers la frontière
$\phi_\Lambda(s)$	Densité de flux à travers la frontière
$\phi_0^h(s)$	Densité du flux normalisé vers la frontière
$\phi_\Lambda^h(s)$	Densité du flux normalisé à travers la frontière
Φ_0	Flux total vers la frontière
Φ_Λ	Flux total à travers la frontière
Φ_ε	Distribution de flux des particules à travers la frontière
$\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$	Fonction caractéristique de la distribution $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$
χ	Variable aléatoire distribuée selon une loi exponentielle
$\psi_{h,y}^{(\eta)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$	Fonction particulière permettant d'introduire une source plane
ω	Fréquence d'un potentiel alternatif appliquée
$\omega_x\{A\}$	Mesure harmonique d'un ensemble A
$\omega_x(s)$	Densité de la mesure harmonique
$\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)$	Densité de probabilité d'absorption d'un mouvement brownien avec sauts
$\omega_{x,\Lambda}\{A\}$	Mesure harmonique étalée d'un ensemble A
$\omega_{x,\Lambda}(s)$	Densité de la mesure harmonique étalée
Ω	Domaine dans \mathbb{R}^d ou \mathbb{Z}^d
a	Paramètre de discrétisation, pas de réseau, distance d'un saut
A	Un ensemble
b	Epaisseur de l'électrode (dans le cas quasi-bidimensionnel)
b_n, b_λ	Probabilité d'effectuer exactement n réflexions (de se déplacer à distance moyenne λ) sur la frontière (conditionnée par la probabilité d'arriver sur la frontière)
B_n, B_λ	Probabilité d'effectuer au moins n réflexions (de se déplacer à distance moyenne supérieure à λ) sur la frontière (conditionnée par la probabilité d'arriver sur la frontière)
\mathcal{B}	σ -algèbre de Borel
$B_r(x)$	Sphère de rayon r centrée au x (dans \mathbb{R}^d ou \mathbb{Z}^d)
B_r^{d-1}	Disque de rayon r centrée à l'origine (dans \mathbb{R}^d ou \mathbb{Z}^d)
C, C_α, C_j	Capacités
C_{plat}	Capacité d'un condensateur plat

C_{sphere}	Capacité d'un condensateur sphérique
C_{cylind}	Capacité d'un condensateur cylindrique
\mathbb{C}	Ensemble de nombres complexes
C_e	Constante d'Euler, $C_e = 0.577215...$
$C(x)$	Concentration de particules
$ci(z)$	Cosinus intégral
d	Dimension de l'espace ou du réseau
D	Coefficient de diffusion
D_f	Dimension fractale
D_q	Dimensions multifractales
$D_{q,\delta}$	Dimensions multifractales locales
$\mathcal{D}(q)$	Densité d'états différentielle
$\mathcal{D}_d(q)$	Densité d'états différentielle d'une surface plane d -dimensionnelle
$E_t(s)$	Composante normale d'un champ électrique
$\mathbb{E}\{ \cdot \}$	Espérance d'un événement
$E(k)$	Intégrale elliptique de premier type
f	Une fonction d'une condition aux limites
$f(\alpha)$	Spectre multifractal de la mesure harmonique
F_α	Composantes spectrales
$F_k^{(g)}$	Amplitudes des modes principaux (du modèle analytique)
\mathcal{F}	Fonctionnelle ou transformée de Fourier
g	Ordre de génération d'une fractale
$g(x, x' ; t)$	Densité gaussienne
$g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$	Fonction de Green du problème de Dirichlet discret
$G(x, x')$	Fonction de Green
\mathbf{G}	Matrice construite par la méthode des éléments frontières
h	Distance moyenne entre une surface et une source, une hauteur
$H^s(\partial\Omega)$	Espaces de Sobolev
$H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$	Distribution de probabilités de premier contact dans le demi-réseau \mathbb{Z}_+^d
$H_{d,N}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$	Distribution de probabilités de premier contact dans le demi-réseau périodique $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$
$H(s, s')$	Champ électrique dans la double couche
$\mathbf{H}_\nu(z)$	Fonction de Struve
i	Unité imaginaire ($i^2 = -1$)
I	Opérateur ou matrice d'identité
$I(t)$	Courant électrique
$\mathbb{I}\{ \cdot \}$	Fonction indicatrice
\mathcal{J}	Nombre de points frontières non triviaux \mathbf{x}
\mathcal{J}'	Nombre de points particuliers $\bar{\mathbf{x}}$ dans l'hyperplan $\partial\mathbb{Z}_+^d$
\mathbf{J}	Densité de courant électrique
$J_\nu(z)$	Fonction de Bessel du premier type

K	Réactivité d'une interface catalytique
$\mathcal{K}(z)$	Fonction gaussienne d'erreur
ℓ	Longueur du plus petit segment, longueur de coupure inférieure (minimale)
ℓ_t	Temps local du mouvement brownien
l_D	Longueur de Debye-Hückel
$\ell(\Lambda)$	Taille (diamètre) de la région caractéristique d'absorption
L	Taille (diamètre) de la frontière (cellule)
L_{dir}	Longueur de la zone active
L_{tot}	Périmètre de la frontière
$L^2(\partial\Omega)$	Espace de fonctions de $\partial\Omega$ dans \mathbb{R} , mesurables et de carré sommable
\mathcal{M}	Opérateur de Dirichlet-Neumann
M	Nombre de répétitions des simulations de Monte Carlo
$m[\]$	Forme quadratique conduisant à l'opérateur \mathcal{M}
N	Nombre de sites de la frontière discrète
$\mathcal{N}(q)$	Densité d'états intégrée
$\mathcal{N}_d(q)$	Densité d'états intégrée d'une surface plane d -dimensionnelle
$N_\nu(z)$	Fonction de Bessel du deuxième type (fonctions de Neumann)
$n(s)$	Vecteur normal pris en point frontière s
$p_{0,j}$	Probabilité d'arrivée sur le site frontière j
$p_{\varepsilon,j}$	Probabilité d'absorption sur le site frontière j
$p_{k,\delta}$	Probabilité d'arrivée sur le k -ième élément du recouvrement à l'échelle δ
$p_{k,\delta}(\Lambda)$	Probabilité d'absorption sur le k -ième élément du recouvrement à l'échelle δ
$\mathbb{P}\{ \cdot \}$	Probabilité d'un événement
\mathbf{P}_0	Distribution des probabilités d'arrivé
\mathbf{P}_ε	Distribution des probabilités d'absorption
\mathbf{P}_0^h	Densité discrète de la mesure harmonique
\mathbf{P}_ε^h	Densité discrète de la mesure harmonique étalée
$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$	Distribution de probabilités de premier contact
$\mathcal{P}_\Lambda(r)$	Probabilité d'absorption dans le disque B_r^{d-1}
$\tilde{\mathcal{P}}_\Lambda(r)$	Approximation de la probabilité $\mathcal{P}_\Lambda(r)$
\mathcal{P}	Opérateur de Poisson
Q	Opérateur d'auto-transport brownien
Q_a	Opérateur intégral (analogue continu)
q_α	Valeurs propres de l'opérateur Q
$q(\mathbf{x})$	Connectivité au réseau
r	Coordonnée radiale
r	Résistance surfacique de l'électrode
R	Résistance d'accès du volume (de l'électrolyte)
R_j	Résistances

$R_\alpha, \tilde{R}_\alpha$	Résistances déterminées par l'opérateur \mathcal{M}
\mathbb{R}	Ensemble de nombres réels (l'espace unidimensionnel)
\mathbb{R}^d	Espace réel d -dimensionnel, $\mathbb{R}^d = \mathbb{R} \otimes \dots \otimes \mathbb{R}$
s	Coordonnée curviligne ou surfacique
$S_\alpha, \tilde{S}_\alpha$	Aires déterminées par l'opérateur \mathcal{M}
S_{dir}	Aire de la zone active de Dirichlet
S_{tot}	Aire de la surface totale
$\text{si}(z)$	Sinus intégral
\mathbb{T}	Temps d'arrêt
T_ε	Opérateur d'étalement discret
T_Λ	Opérateur d'étalement continu
$T_\Lambda(s, s')$	Noyau de l'opérateur d'étalement continu
$T_\Lambda^{(a)}(s, s')$	Approximation du noyau $T_\Lambda(s, s')$
$\hat{T}_\omega(s, s')$	Noyau introduit par Halsey et Leibig
$t_\Lambda(s)$	Densité de probabilité d'arrêt (d'absorption) du mouvement brownien partiellement réfléchi sur l'hyperplan
$\tilde{t}_\Lambda(s)$	Approximation de la densité $t_\Lambda(s)$
$t_\Lambda^{(h)}(s)$	Modification de la densité $t_\Lambda(s)$ en présence d'une barrière absorbante à la hauteur h
$t_{\Lambda, (dif)}$	Temps caractéristique du mouvement brownien partiellement réfléchi
u, \hat{u}	Solution de l'équation de Laplace
\mathbf{V}_α	Vecteurs propres de l'opérateurs Q et \mathcal{M}
$V, V(t), V(\omega)$	Potentiel électrique
V_0	Potentiel constant sur la contre-électrode
W	Perméabilité d'une membrane
W_t	Mouvement brownien (processus de Wiener)
$W_t^{(a)}$	Mouvement brownien avec sauts
x	Un point dans l'espace \mathbb{R}^d
\mathbf{x}	Un point dans le réseau \mathbb{Z}^d
$\hat{\mathbf{x}}$	Le plus proche voisin d'un point frontière \mathbf{x} (dans le domaine Ω)
$\bar{\mathbf{x}}$	Points particuliers dans l'hyperplan $\partial\mathbb{Z}_+^d$
X_t	Marches aléatoires
Y	Admittance
Y_{cell}	Admittance d'une cellule électrolytique ou diffusive
Y_{acc}	Admittance d'accès
Y_{pas}	Admittance de passage
$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$	Harmoniques sphériques
\mathbb{Z}	Ensemble de nombres entiers
\mathbb{Z}_+	Ensemble de nombres entiers positifs (naturels)
\mathbb{Z}_0	Ensemble de nombres entiers positifs (naturels) et zéro
\mathbb{Z}_N	Groupe quotient de N éléments (nombres égaux par module N)

\mathbb{Z}^d	Réseau hypercubique d -dimensionnel, $\mathbb{Z}^d = \mathbb{Z} \otimes \dots \otimes \mathbb{Z}$
\mathbb{Z}_+^d	Demi-réseau hypercubique d -dimensionnel, $\mathbb{Z}^d = (\mathbb{Z} \otimes \dots) \otimes \mathbb{Z}_+$
$\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$	Demi-réseau hypercubique périodique d -dimensionnel, $\mathbb{Z}_N^{d-1,1} = (\mathbb{Z}_N \otimes \dots) \otimes \mathbb{Z}_+$
Z_{cell}	Impédance d'une cellule électrolytique ou diffusive
Z_{dc}	Impédance de la double couche
Z_{sp}	Impédance spectroscopique
$Z_\varepsilon, Z(\Lambda)$	Impédance effective
$Z^{(g)}(\Lambda)$	Impédance modèle
$z(\Lambda, \delta)$	Produit scalaire entre les distributions $\{p_{k,\delta}\}$ et $\{p_{k,\delta}(\Lambda)\}$

Chapitre 1

Les phénomènes de transport laplacien

De nombreux phénomènes physiques, dans des domaines scientifiques divers mais aussi dans la vie quotidienne, font apparaître un transport laplacien. Ainsi, en inspirant de l'air une fois toutes les trois-quatre secondes, on fait pénétrer de l'oxygène au fond de nos poumons où il diffuse vers des membranes alvéolaires. Lorsque l'on utilise de petites piles électriques ou des grosses batteries d'automobile, on lance des processus physico-chimiques dans une cellule électrolytique à deux électrodes. Enfin, la pétrochimie fait appel, pour élaborer la plupart de ses produits, à des réactions chimiques sur des surfaces catalytiques irrégulières. Tous ces phénomènes, qui induisent un transport laplacien, se produisent à une interface dont la géométrie complexe, créée par la nature ou développée par les hommes, joue un rôle primordial.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les phénomènes de transport laplacien ainsi que l'état actuel de leur description théorique. Nous discuterons les différentes approches développées au cours des trente dernières années afin d'expliquer certaines «anomalies» observées dans les expériences. En particulier, nous présenterons le formalisme de l'opérateur d'auto-transport brownien introduit par Filoche et Sapoval [36], qui permet de décrire quantitativement la réponse d'une cellule électrolytique ou diffusive, l'efficacité des alvéoles ou le rendement des surfaces catalytiques.

1.1 Exemples de phénomènes de transport laplacien

Nous allons débuter par la description des phénomènes de transport laplacien. L'étude théorique de l'influence de la géométrie sur le transport laplacien a débuté avec des expériences en électrochimie. Puis, la similarité formelle de la description mathématique des problèmes électrique et diffusif a permis de développer des méthodes générales et d'appliquer les concepts et les observations expérimentales de l'électrochimie à d'autres phénomènes dont, notamment, la diffusion stationnaire à travers des membranes semi-perméables et la catalyse hétérogène.

1.1.1 Problème de deux électrodes

Une des mesures principales en électrochimie consiste à évaluer l'impédance d'une cellule électrolytique composée de deux électrodes, appelées aussi *contre-électrode* et *électrode*

de travail, placées dans un électrolyte. Le potentiel électrique appliqué entre ces deux électrodes crée alors un courant de charges dans l'électrolyte.

Le transport des charges s'opère par deux mécanismes principaux :

- transport diffusif des ions dans l'électrolyte ;
- transport par le champ électrique.

Quand les deux mécanismes ont lieu en même temps, la description du problème devient très compliquée. Cependant, dans de nombreux cas, seul un type de mécanisme se manifeste. Le transport purement diffusif a été considéré par Nyikos et Pajkossy [106, 108, 109]. Par la suite, on va s'intéresser au transport purement électrique dont la description est présentée ci-dessous.

Considérons d'abord une cellule *idéale* : une électrode est de résistance nulle et l'autre parfaitement bloquante (de résistance infinie). Dès que l'on applique un potentiel alternatif de fréquence ω , les ions forment une couche de taille l_D près de l'électrode bloquante afin de masquer (écranter) le potentiel [10]. Cette *double couche* empêche le transport des charges à travers l'électrode de résistance infinie. Sa taille l_D est de l'ordre de la longueur d'écrantage de Debye-Hückel. En pratique, la longueur l_D est très petite par rapport aux échelles géométriques de la frontière (l_D est de l'ordre de quelques angströms ou dizaines d'angströms [75]). L'électrolyte présente alors une résistance R au courant électrique tandis que la double couche présente un fonctionnement plus complexe, caractérisée par l'impédance $Z_{dc}(\omega)$. Toute la cellule est donc représentée par la mise en série d'une résistance et d'un élément capacitif et résistif. Son impédance s'écrit comme :

$$Z_{cell}(\omega) = R + Z_{dc}(\omega)$$

Si la cellule est composée de deux électrodes *planes*, la double couche fonctionne comme un vrai condensateur¹ dont l'impédance est :

$$Z_{dc}(\omega) = -\frac{1}{i\omega\gamma S} \quad (1.1)$$

où γ est la capacité surfacique et S l'aire totale de l'électrode de travail. En effet, le potentiel électrique sinusoïdal $V(t) = V_0 e^{-i\omega t}$ appliqué à un condensateur induit un courant électrique $I(t)$ oscillant à la même fréquence ω et déphasé d'un angle $\pi/2$ par rapport au potentiel :

$$I(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{d}{dt}[CV(t)] = -i\omega CV_0 e^{-i\omega t}$$

où la capacité C est égale à γS . En prenant le rapport entre $V(t)$ et $I(t)$, on trouve la relation (1.1). Souvent, on n'arrive pas à obtenir une électrode parfaitement bloquante, ce qui se traduit par l'existence d'une résistance r grande (mais finie) de l'électrode de travail. Dans ce cas, la double couche fonctionne comme un condensateur et une résistance en parallèle, dont l'impédance est :

$$Z_{dc}(\omega) = -\frac{1}{(i\omega\gamma - 1/r)S}$$

Si $1/r$ est suffisamment petit par rapport à $\omega\gamma$, on peut négliger cette résistance en retrouvant la relation (1.1).

¹Nous verrons par la suite que cette hypothèse implicite n'est pas toujours satisfaite.

Une description mathématique de ce problème proposée par Halsey et Leibig [62] sera présentée dans la section 1.4. Cependant, on peut formellement relier ce problème au transport laplacien en le reformulant de façon équivalente avec un potentiel continu [99].

Considérons deux électrodes, l'une plate et l'autre irrégulière séparées par un électrolyte (Fig. 1.1). Le potentiel appliqué induit un champ électrique dans la cellule, qui engendre à son tour un courant dont la densité $\mathbf{J}(x)$ est donnée par l'équation de transport :

$$\mathbf{J}(x) = -\nabla V / \rho$$

où ρ est la résistivité de l'électrolyte. Comme l'électrolyte est localement neutre, le potentiel électrique V obéit à l'équation de Laplace :

$$\Delta V = 0$$

Grâce à la conservation de la charge électrique, la condition aux limites s'obtient en disant que la densité de courant normal $-\nabla_n V / \rho$ arrivant du volume de l'électrolyte sur l'électrode de travail est égale à la densité de courant $-V/r$ traversant la surface de cette électrode de résistance surfacique r . Nous obtenons donc une condition aux limites appelée *condition aux limites mixte* ou encore *condition aux limites de Fourier* :

$$\frac{\partial V}{\partial n} = \frac{1}{\Lambda} V \quad (1.2)$$

la dérivée normale étant orientée vers le volume de l'électrolyte. Le paramètre Λ est ici une longueur caractéristique du problème :

$$\Lambda = \frac{r}{\rho} \quad (1.3)$$

La résistance de la contre-électrode étant nulle, le potentiel électrique sur cette électrode est égal au potentiel appliqué V_0 : $V = V_0$.

L'équivalence formelle entre les problèmes en potentiel continu et en potentiel alternatif permet d'appliquer cette description au dernier cas en remplaçant la longueur $\Lambda = r/\rho$ par un paramètre complexe :

$$\Lambda = \frac{1}{-i\omega\gamma\rho + \rho/r}$$

Lorsque la fréquence ω est nulle (potentiel continu), on retrouve la relation (1.3). Au chapitre 4, nous démontrerons ce passage de manière rigoureuse. Pour l'instant, on peut se contenter d'avoir abouti à un modèle mathématique du transport électrique dans toute la cellule.

1.1.2 Diffusion à travers des membranes semi-perméables

Un autre problème que l'on peut décrire par le même formalisme est la diffusion stationnaire à travers des membranes semi-perméables, dont un exemple significatif est l'échange gazeux dans les poumons.

La respiration des mammifères est un mécanisme complexe que l'on peut résumer schématiquement de la manière suivante. Lors de l'inspiration, l'air frais passe de la bouche et traverse les poumons dont la structure est un arbre dichotomique (Fig. 1.2).

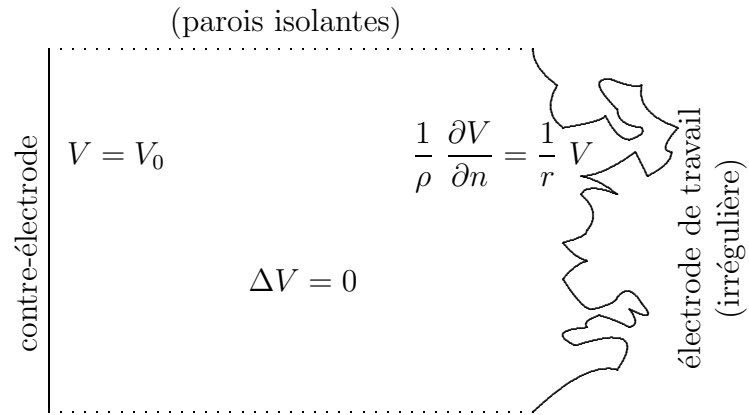


FIG. 1.1 – Transport de charge vers une électrode irrégulière.

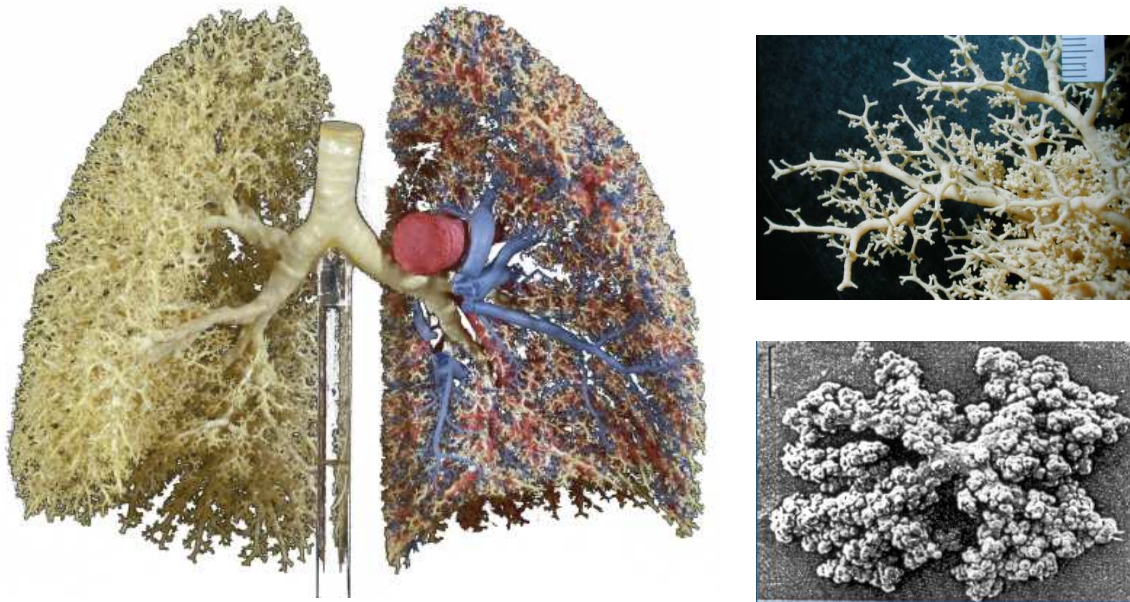


FIG. 1.2 – A gauche : moulage de poumons humains ; à droite, en haut : moulage de bronchioles ; à droite, en bas : moulage d'un acinus pulmonaire [55, 144].

Pour l'homme, cet arbre bronchique possède 23 générations de branchement, parmi lesquelles les 15 premières générations ne servent qu'au transport convectif de l'oxygène et du dioxyde de carbone [33, 144]. Les dernières 8 générations forment l'unité d'échange diffusif (sa taille est de l'ordre de quelques millimètres) appelée *acinus pulmonaire* (Fig. 1.2). C'est également une structure arborescente où apparaissent des sacs alvéolaires, sièges de l'échange gazeux avec le sang. En raison de l'accroissement de l'aire de la section totale des bronches à chaque génération, la vitesse de l'air diminue progressivement. A l'intérieur de l'acinus², cette vitesse devient significativement plus petite que la vitesse caractéristique de diffusion. Par conséquent, l'échange gazeux peut être raisonnablement décrit par une diffusion stationnaire. La densité de flux des particules ϕ en un point de volume obéit à la loi de Fick :

$$\phi = -D\nabla C \quad (1.4)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air ($D \simeq 0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La conservation du flux implique que la concentration des molécules d'oxygène $C(x)$ satisfait à l'équation de Laplace :

$$\Delta C = 0$$

La membrane alvéolaire possède une perméabilité³ finie W : le flux des molécules d'oxygène à travers la membrane est égal à CW . Par ailleurs, ce flux doit être égal au flux ϕ pris sur la frontière, d'où l'on tire la condition aux limites mixte sur la membrane :

$$\frac{\partial C}{\partial n} = \frac{1}{\Lambda} C \quad (1.5)$$

La longueur caractéristique Λ est égale à

$$\Lambda = \frac{D}{W} \quad (1.6)$$

La concentration des molécules d'oxygène à l'entrée de l'acinus (sur la «source») est constante au cours d'un cycle de respiration : $C = C_0$.

Nous retrouvons donc un problème mathématique analogue à celui du transport électrique, c'est-à-dire que la concentration des molécules obéit à l'équation de Laplace avec condition aux limites de Dirichlet sur la source et condition aux limites mixte sur la membrane alvéolaire. Evidemment, ce cadre mathématique peut également servir à décrire d'autres phénomènes de diffusion stationnaire à travers des membranes semi-perméables. Dans le cas général, on a donc une cellule diffusive entre une source de particules et une membrane semi-perméable irrégulière (Fig. 1.3). Comme précédemment, la complexité de la membrane joue un rôle important dans le comportement de cette cellule.

1.1.3 Catalyse hétérogène

Une troisième classe de phénomènes est fournie par la catalyse hétérogène, processus omniprésent en pétrochimie. Dans la plupart des cas, la transformation chimique de molécules A en d'autres molécules A^* s'opère en présence d'un catalyseur adsorbé sur

²Plus précisément, il faut plutôt parler du *subacinus*, la partie 1/8 de l'acinus (voir [33]).

³C'est la probabilité par unité de temps, de surface et de concentration pour passer à travers une membrane en négligeant un flux de retour, autrement dit, en supposant que la concentration de l'autre côté de la membrane est égale à 0. Pour l'acinus pulmonaire de l'homme, $W \simeq 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

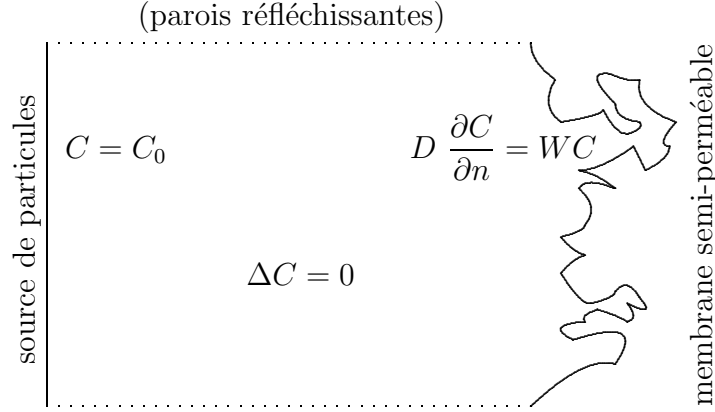


FIG. 1.3 – Diffusion de particules à travers une membrane irrégulière.

une surface. Plus précisément, lorsque des molécules A diffusant dans un solvant neutre atteignent la surface catalytique, elles se transforment en molécules A^* dans une réaction dont le taux est caractérisé par la réactivité de la surface K . Afin d'augmenter l'efficacité de la catalyse hétérogène, on utilise des catalyseurs poreux dont la surface catalytique est très irrégulière (Fig. 1.4). Il est donc nécessaire de connaître l'influence de l'irrégularité de cette interface si l'on veut bien analyser ces processus.

Ce phénomène peut se ramener à un modèle de transport laplacien [4, 130]. En effet, la concentration des molécules A dans le solvant satisfait l'équation de Laplace $\Delta C = 0$ dans un régime stationnaire. Considérons qu'il existe une source de ces molécules où leur concentration est maintenue constante. La densité de flux des molécules dans le volume obéit à la loi de Fick : $\phi = -D\nabla C$. Lorsque les molécules A atteignent la surface catalytique, elles réagissent et se transforment en molécules A^* . Ces nouvelles molécules quittant la surface catalytique et ne participant pas au processus chimique, on suppose qu'elles n'interviennent plus dans le processus⁴. En d'autres termes, on retrouve le problème précédent de la diffusion stationnaire : des particules diffusent dans un volume vers une interface où leur parcours se termine (soit par absorption par la membrane, soit par réaction catalytique). Le flux des molécules A sur la frontière peut s'écrire sous la forme $\phi_n = -KC$ (K étant la réactivité). Grâce à la conservation de masse, nous obtenons la condition aux limites mixte sur la surface catalytique :

$$\frac{\partial C}{\partial n} = \frac{1}{\Lambda} C$$

où la longueur caractéristique du problème Λ est :

$$\Lambda = \frac{D}{K} \tag{1.7}$$

⁴Certainement, il s'agit là d'un modèle assez simpliste. En particulier, la présence des molécules A^* peut empêcher l'accès des molécules d'origine A . De plus, des réactions parasites réduisent la réactivité de surface catalytique de manière inhomogène. Enfin, un libre parcours moyen des molécules réactives dans des solvants sous les conditions ambiantes est de l'ordre de quelques microns. Si la porosité d'un catalyseur est nanométrique, la catalyse hétérogène se produira plutôt dans le régime de Knudsen que dans le régime diffusif [5, 93]. Néanmoins, ce modèle permet de prendre en compte l'irrégularité de l'interface, ce qui explique certains effets importants de la catalyse hétérogène.

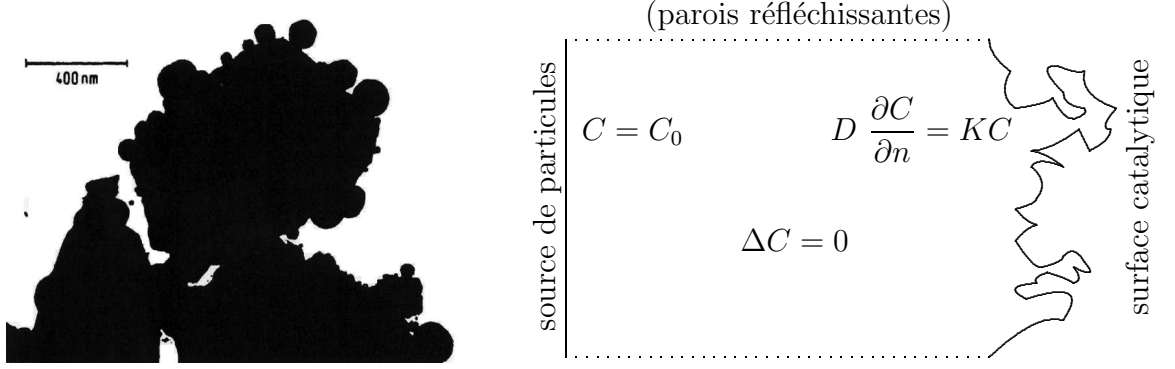


FIG. 1.4 – A gauche : surface irrégulière d'un catalyseur ; à droite : représentation schématique de la catalyse hétérogène sur une surface catalytique.

On retrouve encore une description mathématique identique à la précédente.

1.1.4 Résonance magnétique nucléaire dans des milieux poreux

On peut aussi mentionner la résonance magnétique nucléaire (RMN) dans un milieu poreux. Considérons un milieu poreux rempli par un gaz polarisable. L'application d'un champ magnétique permet de polariser les atomes dans une direction choisie. Les particules diffusant dans le volume, elles peuvent rencontrer l'interface et relaxer en perdant leur polarisation avec une probabilité donnée par la concentration de sites de relaxation. Cet effet peut être pris en compte à l'aide d'une condition aux limites mixte comme précédemment. Si l'on considère l'état stationnaire, la concentration des particules satisfait l'équation de Laplace. On trouve encore que ce problème physique peut se décrire comme précédemment.

Cependant, il est important de mentionner certaines particularités de la résonance magnétique nucléaire. Tout d'abord, on ne peut pas vraiment parler de source de particules, car elles remplissent tout le volume. De plus, la relaxation du spin fait que l'aimantation globale décroît au cours du temps. Pour ne pas développer une analyse plus complexe qui serait spécifique à la physique particulière de la RMN, on ne considérera donc pas ce problème dans la suite. Néanmoins, plusieurs concepts développés pour le transport laplacien peuvent être appliqués à l'étude de la résonance magnétique nucléaire dans un milieu poreux.

1.1.5 Description mathématique générale

Les phénomènes présentés plus haut sont de natures tout à fait différentes. Néanmoins, ils peuvent être ramenés au même formalisme mathématique que l'on peut décrire de la manière suivante : prenons Ω un domaine dans l'espace euclidien \mathbb{R}^d de d dimensions ($d \geq 2$). Sa frontière $\partial\Omega$ peut être divisée en deux parties qui fonctionnent différemment. La première partie, dite *surface de travail*, représente la membrane semi-perméable, ou l'électrode de travail, ou la surface catalytique, etc. La deuxième partie, dite *source*, représente la source des particules diffusives, ou la contre-électrode, ou la source des particules réactives, etc. Pour l'instant, nous les distinguons par des indices 1 ou 2. Le

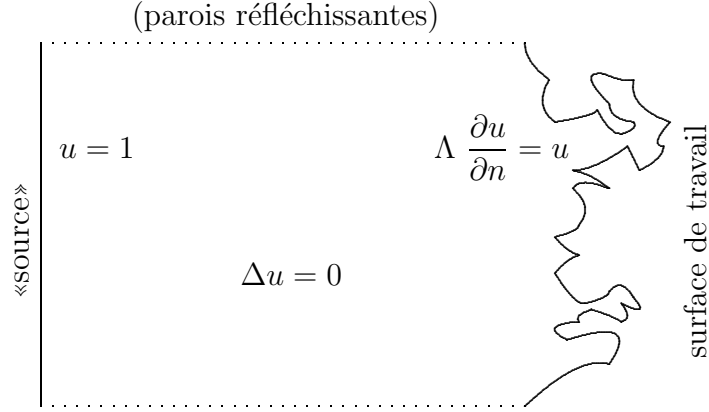


FIG. 1.5 – Forme générale du problème de transport laplacien.

transport laplacien est alors décrit par le problème aux limites mixte suivant :

$$\Delta u = 0 \quad \text{dans le volume } \Omega \quad (1.8)$$

$$u - \Lambda \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \quad \text{sur la surface de travail } (\partial\Omega)_1 \quad (1.9)$$

$$u = 1 \quad \text{sur la source } (\partial\Omega)_2 \quad (1.10)$$

La longueur caractéristique Λ reflète les propriétés *physico-chimiques* du phénomène considéré. Nous rappelons que cette longueur se définit différemment selon le domaine étudié :

$$\Lambda = \frac{r}{\rho} \quad \Lambda = \frac{D}{W} \quad \Lambda = \frac{D}{K} \quad (1.11)$$

où r , W^{-1} ou K^{-1} décrivent la «difficulté» à traverser l'interface, tandis que ρ et D^{-1} représentent la «difficulté» du transport dans le volume.

1.2 Problème aux limites : généralités

Les problèmes aux limites pour l'équation de Laplace ont été étudiés depuis longtemps. Dans cette section, nous allons mentionner certaines méthodes théoriques et numériques permettant de résoudre les problèmes aux limites de types différents. On considère donc l'équation de Laplace dans un domaine Ω avec une condition aux limites sur la frontière $\partial\Omega$.

- **La fonction de Green** du domaine Ω permet d'exprimer la solution d'un problème aux limites comme la convolution de cette fonction de Green avec une fonction donnée sur la frontière (condition aux limites). En d'autres termes, un problème aux limites général est réduit en un problème particulier, consistant à trouver la fonction de Green correspondante [116].
- **La théorie du potentiel** permet de représenter la solution d'un problème aux limites comme l'intégrale surfacique d'un potentiel connu multiplié par une fonction inconnue à trouver. La condition aux limites conduit à l'équation intégrale (prise sur la frontière) pour cette fonction inconnue qui peut être résolue numériquement. Cette méthode dite *méthode des éléments frontières* est un des outils numériques

principaux de notre travail (voir chapitre 2). Notons que la théorie du potentiel permet de démontrer l'existence et l'unicité de la solution (forte) d'un problème aux limites [112].

- **La méthode variationnelle** réduit un problème aux limites à un problème d'optimisation, ce qui permet d'établir l'existence et l'unicité d'une solution (forte ou faible) par des méthodes d'analyse fonctionnelle dans les espaces de Hilbert. De plus, cette approche étend le problème aux limites en introduisant la notion de solution faible ce qui permet d'affaiblir les hypothèses de régularité sur les conditions aux limites, le domaine, etc. [3, 52, 96, 141]. Le principe variationnel fournit une base théorique à la *méthode des éléments finis*, très puissante sur le plan numérique.
- **La théorie des processus stochastiques** permet de représenter la solution d'un problème aux limites comme l'espérance mathématique (dans ce cas, la moyenne par rapport aux trajectoires stochastiques c'est-à-dire l'intégrale fonctionnelle) d'une fonctionnelle dépendant d'une condition aux limites [7, 41, 64, 118]. Cette représentation se rapproche de l'image intuitive de la diffusion modélisée par ces problèmes aux limites. Cette approche fournit une base théorique à la *méthode de Monte Carlo*, un outil numérique fréquemment utilisé. De plus, les processus stochastiques continus et discrets, notamment, le mouvement brownien et les marches aléatoires, forment le cœur de l'approche décrite dans ce mémoire (voir ci-dessous).
- **La méthode des différences finies** est une méthode numérique directe de résolution de l'équation aux dérivées partielles et s'utilise dans les cas géométriquement plus simples. Moins efficace, elle peut servir de référence pour valider les autres approches.

Le problème aux limites (1.8-1.10) décrivant le transport laplacien présente trois difficultés essentielles :

- une condition aux limites *mixte* (1.9) ;
- des conditions aux limites différentes (mêlées) : condition de Dirichlet sur la source et condition mixte sur la surface de travail ;
- *l'irrégularité géométrique* des frontières considérées.

Cette dernière difficulté est cruciale : la seule présence d'angles peut sérieusement modifier l'analyse mathématique du problème. En effet, l'irrégularité de la frontière conduit à un changement des propriétés physiques du système, comme nous le verrons dans la section suivante. La question centrale de notre étude est donc : « *Comment l'irrégularité géométrique de la frontière influe-t-elle sur les propriétés de transport du système considéré ?* »

1.3 Comportement anormal de l'impédance

1.3.1 Condensateurs simples

Le caractère *capacitif* d'une cellule électrochimique soumise à un potentiel alternatif est un phénomène bien connu. Considérons un condensateur simple composé de deux plaques métalliques plates séparées par une distance δ (Fig. 1.6a). L'application d'un potentiel électrique entre ces deux plaques induit une différence de charges dont la valeur est proportionnelle au potentiel, le facteur de proportionnalité C étant appelé *capacité*. La variation du potentiel appliqué au cours de temps modifie alors la charge cumulée. Lorsque l'on applique une tension sinusoïdale $V(t) = V_0 \exp(-i\omega t)$ de fréquence ω à un

condensateur, le courant électrique induit $I(t)$ se calcule donc comme :

$$I(t) = \frac{dq(t)}{dt} = (-i\omega C)V(t)$$

Etant proportionnel à $V(t)$ avec un facteur ωC , ce courant est déphasé par rapport au potentiel d'un angle $\pi/2$. On peut donc définir une quantité complexe, dite *impédance*, comme le rapport entre les transformées de Fourier du potentiel et du courant :

$$Z(\omega) = V(\omega)/I(\omega)$$

En particulier, l'impédance d'un condensateur simple est purement imaginaire :

$$Z_c = \frac{1}{-i\omega C}$$

La capacité C dépend, quant à elle, de la permittivité relative (constante diélectrique) ϵ du matériau compris entre les deux plaques métalliques et de la géométrie des plaques. Ainsi, un condensateur plane composé de deux plaques planes parallèles, séparées d'une distance δ et chacune de surface totale S_{tot} (Fig. 1.6a), possède une capacité :

$$C_{plat} = \epsilon\epsilon_0 S_{tot}/\delta$$

ϵ_0 étant la constante électrique (permittivité absolue du vide) : $\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$. Notons que cette expression ne tient pas compte des effets de bord. En introduisant la capacité surfacique $\gamma = C_{plat}/S_{tot}$, on peut représenter l'impédance d'un condensateur simple comme :

$$Z_c = \frac{\rho\Lambda}{S_{tot}} \quad \Lambda = \frac{1}{-i\omega\gamma\rho}$$

Il est important de remarquer la dépendance *linéaire* par rapport à Λ (ou bien à l'inverse de la fréquence). De plus, l'impédance est proportionnelle à l'inverse de l'aire totale S_{tot} des plaques du condensateur. Nous allons voir que cette expression fournit le comportement asymptotique de l'impédance dans la limite des basses fréquences (limite de Neumann).

Les expressions pour les condensateurs sphérique et cylindrique (Fig. 1.6b,c) sont respectivement :

$$C_{sphere} = 4\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad C_{cylind} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 h \ln \frac{r_2}{r_1}$$

où $r_1 < r_2$ sont les rayons de deux électrodes sphériques (cylindriques), et h est la hauteur du condensateur cylindrique.

1.3.2 Du condensateur simple au comportement anormal

• 1926, Wolff : Première observation d'un comportement anormal

Pour les condensateurs précédents, on a donc vu que la capacité ne dépend pas de la fréquence ω . Cependant, une étude expérimentale effectuée par Wolff [147] en 1926 a montré de manière incontestable que cette capacité pouvait varier avec la fréquence. Dans son expérience, les électrodes en platine et en or étaient placées dans l'acide sulfurique.

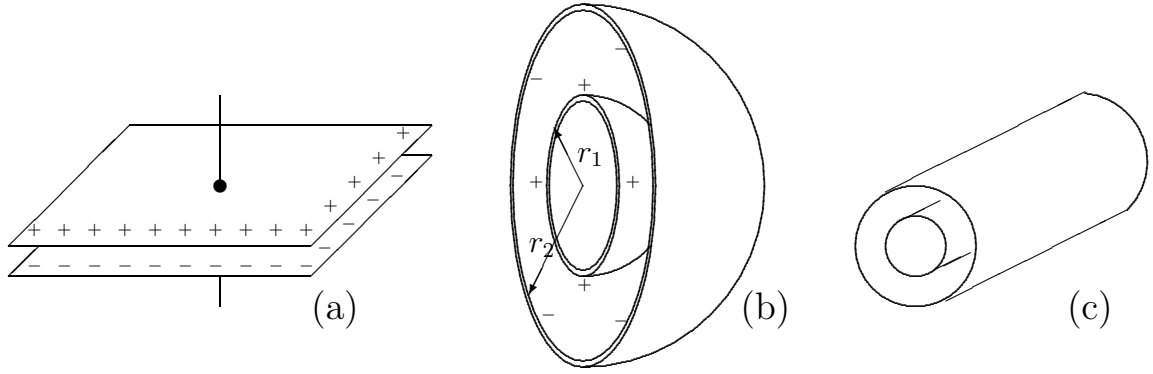


FIG. 1.6 – Images schématiques de condensateurs simples : (a) plane ; (b) sphérique ; (c) cylindrique.

Wolff a mis en évidence une dépendance de la capacité C en fréquence ω de type loi de puissance, $C \sim C_0 \omega^{\beta-1}$, dans un domaine de fréquences compris entre 200 Hz et 200 kHz (l'exposant β étant proche de 0,7 aux basses fréquences et de 0,5 aux hautes fréquences). De plus, un déphasage d'un angle différent de $\pi/2$ a été observé. Ce déphasage se détermine par le même exposant β , ce qui implique la relation simple pour l'impédance :

$$Z(\omega) = \frac{1}{C_0(-i\omega)^\beta} = \frac{1}{C_0\omega^\beta} \left(\cos \frac{\beta\pi}{2} + i \sin \frac{\beta\pi}{2} \right) \quad (1.12)$$

Selon les cas, la valeur de l'exposant β était comprise entre 0 et 1. Ce phénomène a été baptisé *comportement de déphasage constant*⁵ ou *comportement anormal*. Le résultat de Wolff a suscité un grand nombre d'études théoriques et expérimentales dans le but de comprendre ce phénomène.

• 1965, de Levie : Rayures microscopiques de l'électrode

Pendant des années, le sujet est resté sans explication théorique. En 1965, de Levie attira l'attention sur le problème des électrodes, expliquant que l'existence d'une rugosité de l'électrode au niveau microscopique pouvait considérablement modifier ses propriétés [81]. Par conséquent, les mesures électrochimiques doivent être interprétées en tenant compte de l'effet de la rugosité (voir, par exemple, les photos d'une électrode métallisée au chapitre 7).

De plus, de Levie proposa un modèle simple de rayures microscopiques sur la surface de l'électrode. Considérons une rayure de profil triangulaire dans le plan xy (Fig. 1.7a). Afin d'éviter les difficultés aux bords, on suppose que la rayure est infinie le long de l'axe z . On peut donc se restreindre à un problème bidimensionnel (Fig. 1.7b). En divisant l'axe x en segments infinitésimaux, on représente la solution électrolytique remplissant le volume de cette rayure par une suite de petits trapèzes allongés verticalement dont le schéma électrique équivalent est présenté dans la figure 1.7c. Chaque élément volumique possède la résistance $R(x)dx = \rho dx/y$, tandis que chaque arête métallique possède une impédance $Z(x)/dx = \zeta \cos \alpha/dx$, où ζ est l'impédance surfacique de la double couche. L'application des lois de Kirchhoff conduit aux équations différentielles suivantes pour le

⁵Constant Phase Angle (CPA) behavior.

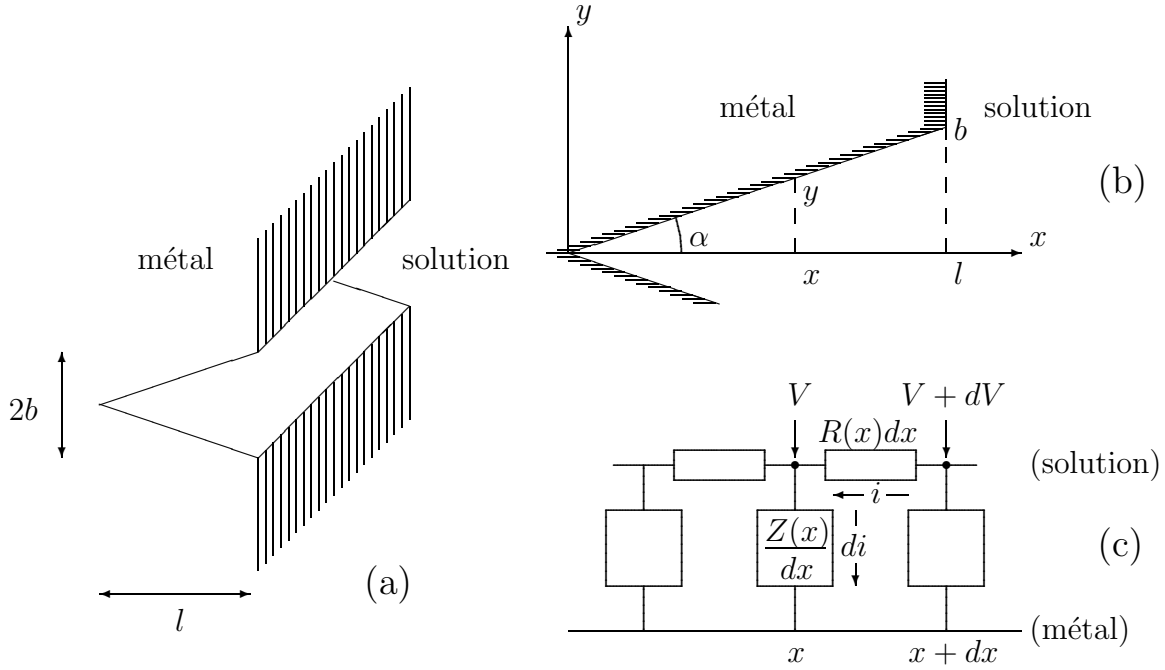


FIG. 1.7 – Modèle simple des rayures microscopiques proposé par de Levie.

potentiel $V(x)$ et le courant $i(x)$:

$$dV = i(x)R(x)dx \quad di = \frac{V(x)}{Z(x)} dx$$

d'où l'on tire l'équation de Bessel pour le courant $i(x)$:

$$\frac{d^2 i}{dx^2} - \frac{\rho}{\zeta \sin \alpha} \frac{i}{x} = 0$$

De Levie procéda ensuite à une étude détaillée de la solution de cette équation. La conclusion pratique de son travail est que la rugosité de l'électrode doit être prise en compte lors de mesures électrochimiques. Plus fondamentalement, le rôle important joué par l'irrégularité a été mis en évidence.

• 1975, Scheider : Lignes de transmission infinies

Une tentative intéressante pour relier l'exposant β à la géométrie particulière de l'électrode de travail a été effectuée par Scheider [134]. Dans son approche, cet exposant doit être avant tout lié à un schéma électrique équivalent composé de résistances et de capacités (schéma RC). Ensuite, l'interprétation géométrique peut être trouvée. On remarque d'abord qu'un schéma RC fini ne présente pas de comportement de déphasage constant avec un exposant fractionnel [18]. Il faut donc considérer des schémas infinis. Par exemple, l'impédance d'un schéma RC infini montré sur la figure 1.8a est proportionnelle à $\omega^{-1/2}$ (ce schéma électrique correspond à une diffusion dans un pore infiniment profond). Sur la base de cet exemple, on peut construire des schémas électriques plus complexes. En particulier, si l'on remplace chaque résistance sur la figure 1.8a par un autre schéma RC infini (Fig. 1.8b), on obtient une impédance qui varie comme $\omega^{-3/4}$. La deuxième itération de cette procédure conduit à une impédance qui varie comme $\omega^{-5/8}$ ou $\omega^{-7/8}$.

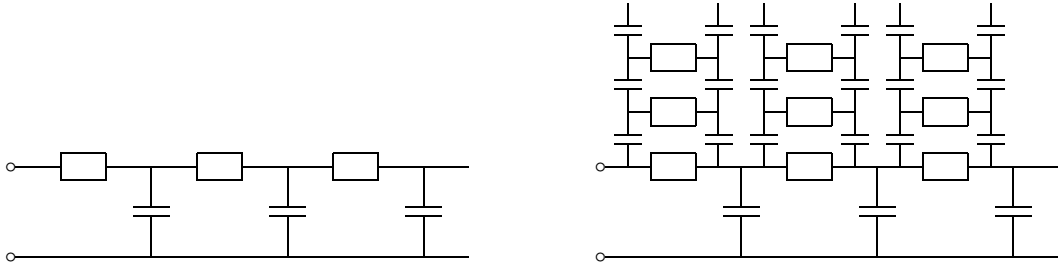


FIG. 1.8 – Schémas RC infinis : (a) exemple classique dont l'impédance varie comme $\omega^{-1/2}$; (b) schéma plus complexe pour lequel l'impédance varie comme $\omega^{-3/4}$.

L'itération de cette procédure k fois permet d'avoir une impédance dont la dépendance de la fréquence ω est $\omega^{-\beta}$, où β prend une valeur $1/2 + (2m - 1)/2^{k+1}$, avec $m \in \{1, \dots, 2^{k-1}\}$. Par conséquent, pour une valeur rationnelle de l'exposant β , on peut construire un schéma électrique correspondant. Reste enfin à dégager une interprétation géométrique d'un tel schéma.

• **1982, Le Méhauté, Crepy : Comportement anormal vis-à-vis de la géométrie**

En supposant que le comportement anormal de l'impédance est lié à la géométrie complexe de l'électrode de travail, Le Méhauté et Crepy [101, 102] ont développé une approche basée sur l'équation de diffusion modifiée (diffusion anormale). En particulier, pour une électrode *fractale*, ils ont trouvé une relation entre l'exposant β du comportement de déphasage constant et la dimension fractale D_f :

$$\beta = \frac{1}{D_f} \quad (d = 2) \qquad \beta = \frac{1}{D_f - 1} \quad (d = 3) \quad (1.13)$$

Cependant, le formalisme de Le Méhauté et Crepy n'est pas complètement satisfaisant. En effet, on ne voit pas de raison physique pour modifier l'équation de diffusion de façon artificielle dans un milieu ordinaire. Notons que les approches suivantes, en revanche, utilisent une équation de diffusion classique (ou l'équation de Laplace pour le régime stationnaire), mais avec une condition aux limites définie sur une frontière *irrégulière*. Bien que le formalisme de Le Méhauté et Crepy n'ait pas été développé ultérieurement, le mérite essentiel de leur travail réside dans l'explication du comportement anormal par les propriétés fractales de la géométrie ou, plus généralement, dans l'attention qu'ils ont attiré au rôle de la géométrie fractale dans ces phénomènes. De plus, leur relation (1.13) a été retrouvée ultérieurement par d'autres méthodes (voir ci-dessous).

• **1985, Nyikos, Pajkossy : Analyse dimensionnelle**

Sur la base de cette idée remarquable, Nyikos et Pajkossy [105] ont établi les relations (1.13) à l'aide de l'analyse dimensionnelle. D'après leur hypothèse, la surface métallique de l'électrode bloquante possède une structure *microscopique* très compliquée qui peut être modélisée par une fractale. L'avantage de cette approche est que toutes les irrégularités de la surface (rayures, défauts, etc.) se décrivent par un seul nombre, la dimension fractale D_f . Cette fractalité est cependant limitée inférieurement et supérieurement par deux valeurs de coupure («cut-off») pour les échelles de longueurs. En l'absence de processus diffusifs et de courant de Faraday (électrode parfaitement bloquante), le potentiel électrique près

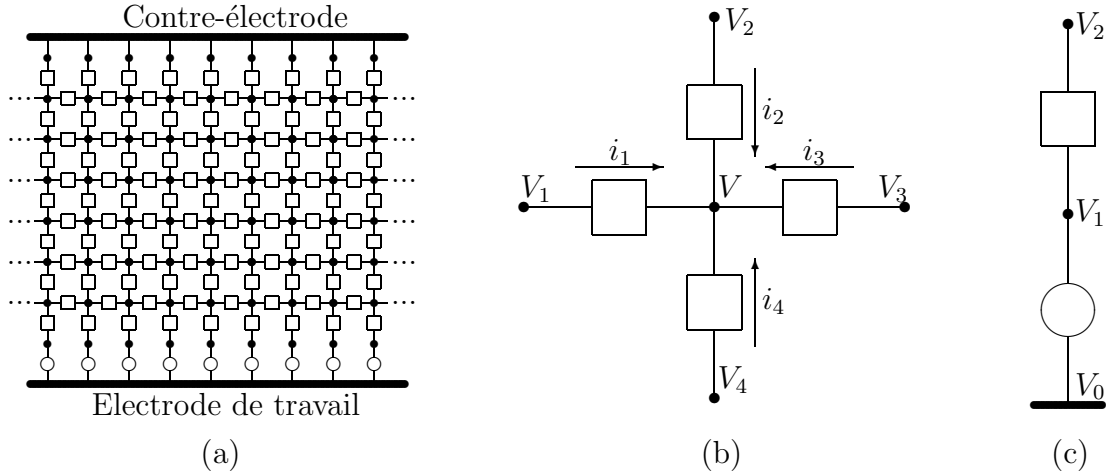


FIG. 1.9 – Réseau électrique équivalent : (a) la résistivité de l'électrolyte se modélise par des résistances (éléments carrés), tandis que la capacité de la double couche près de l'électrode de travail se modélise par des condensateurs (éléments ronds) ; (b) courants et potentiels dans l'électrolyte ; (c) courants et potentiels dans la double couche.

de l'électrode est écranté par la double couche dont la taille est très petite (voir sous-section 1.1.1).

La cellule électrique peut être représentée par un réseau électrique comportant des résistances et des capacités (Fig. 1.9a). En particulier, la résistivité de l'électrolyte ρ s'introduit par de petites résistances ρ/a^{d-2} (Fig. 1.9b). La première loi de Kirchhoff énonce que la somme de tous les courants arrivant en un point du réseau électrique est égale à 0 :

$$i_1 + i_2 + i_3 + i_4 = 0$$

Selon la loi d'Ohm, on a : $i_j = (V_j - V)/(\rho/a^{d-2})$ pour $j = 1, 2, 3, 4$, ce qui permet de retrouver l'équation de Laplace discrète pour le potentiel dans l'électrolyte :

$$V - \frac{1}{4}(V_1 + V_2 + V_3 + V_4) = 0$$

Le courant i près de l'électrode de travail (Fig. 1.9c) s'exprime soit comme $i = (V_1 - V_0)/\zeta$, soit comme $i = (V_2 - V_1)/(\rho/a^{d-2})$, où ζ est l'impédance surfacique de la double couche ($\zeta = (i\omega\gamma)^{-1}$). En prenant le potentiel électrique $V_0 = 0$ sur l'électrode de travail, on trouve la relation $(V_2 - V_1)/a = (\rho/a^{d-1})V_1/\zeta$. C'est une forme discrète de la condition aux limites mixte (1.9), où $\Lambda = \zeta a^{d-1}/\rho$.

La réponse linéaire de la cellule électrolytique peut être exprimée par l'impédance du réseau électrique équivalent, ou encore par son admittance (inverse de l'impédance). L'admittance de tout réseau électrique à deux pôles (deux électrodes) s'écrit de façon générale [18] :

$$Y = \sum_j \frac{i\omega C_j}{1 + i\omega C_j R_j} \quad (1.14)$$

où R_j et C_j sont des résistances et des capacités à déterminer⁶. Si l'on augmentait la

⁶Nous reviendrons sur cette relation importante au cours de ce mémoire. En particulier, nous

taille de notre cellule d'un facteur α , toutes les quantités se «dilateraient» de manière particulière. L'admittance Y varie avec l'aire totale de l'électrode. A l'échelle *macroscopique*, $Y(\alpha, \omega) = \alpha^2 Y(1, \omega)$. Les capacités microscopiques C_j varient avec l'aire à l'échelle *microscopique*, c'est-à-dire, avec la dimension fractale, $C_j(\alpha) = \alpha^{D_f} C_j(1)$. Enfin, pour les résistances R_j , on a simplement $R_j(\alpha) = \alpha^{-1} R_j(1)$. La substitution de ces relations dans (1.14) conduit à :

$$\alpha^2 Y(1, \omega) = Y(\alpha, \omega) = \sum_j \frac{i\omega \alpha^{D_f} C_j(1)}{1 + i\omega \alpha^{D_1-1} C_j(1) R_j(1)} = \alpha Y(1, \omega \alpha^{D_f-1})$$

D'autre part, le comportement anormal s'écrit comme :

$$Y(k\omega) = k^\beta Y(\omega)$$

d'où l'on tire $k = \alpha^{D_f-1}$, ce qui implique la deuxième relation (1.13) pour l'exposant β .

La même analyse dimensionnelle s'applique au cas bidimensionnel ($d = 2$) :

$$Y(\alpha, \omega) = \alpha Y(1, \omega) \quad C_j(\alpha) = \alpha^{D_f} C_j(1) \quad R_j(\alpha) = R_j(1)$$

d'où l'on retrouve la première relation (1.13).

• 1985, Makarov : Dimension d'information de la mesure harmonique

Lorsque l'on considère des interfaces absorbantes, il est important de savoir quels sont les endroits géométriques de cette interface où le transport diffusif (laplacien) se produit de manière significative. La *mesure harmonique* est l'outil mathématique parfaitement adapté pour répondre à cette question. Elle est définie pour chaque sous-ensemble de la frontière⁷ comme la probabilité d'être atteint par un mouvement brownien. En d'autres termes, cette mesure permet de quantifier l'accessibilité de la frontière par le mouvement brownien. Pour une surface lisse, la mesure harmonique peut être caractérisée par la densité de flux des particules arrivées sur la frontière (densité de courant primaire en électrochimie). Lorsque l'on s'intéresse à des frontières très irrégulières (fractales), cette densité n'est plus définie dans tous les cas, ce qui exige d'introduire un autre concept pour caractériser la mesure. Ce concept est lié à l'analyse multifractale : comment la mesure (ou ses moments) se comporte-t-elle lorsque l'on change le grossissement avec lequel on la regarde ? (voir le chapitre 6 pour plus de détails). En particulier, on peut se demander quelle est la dimension du support de la mesure harmonique, appelée *dimension d'information*, dans le cas des frontières fractales ? Cette question purement mathématique a été résolue pour des courbes fractales dans le plan par Makarov en 1985 : pour tout ensemble simplement connecté dans le plan, la dimension d'information de la mesure harmonique est égale à 1 [91]. Ce théorème mathématique a apporté plusieurs nouveaux concepts en physique. En particulier, si l'on introduit le concept de *zone active* comme étant le sous-ensemble de la frontière où la plupart des particules arrivent, la taille caractéristique de cette zone est de l'ordre du diamètre de la fractale (et donc bien différente du périmètre qui, lui, est infini dans la limite des fractales mathématiques, voir l'annexe A.5). Le théorème de Makarov est fréquemment utilisé dans l'analyse des propriétés du transport laplacien (notamment,

démontrerons l'expression (1.14) à l'aide de l'approche continue que nous allons établir et donnerons un sens particulier aux résistances R_j et capacités C_j , ce qui nous donnera ainsi un moyen de les déterminer.

⁷Une définition plus rigoureuse en sera donnée au chapitre 3.

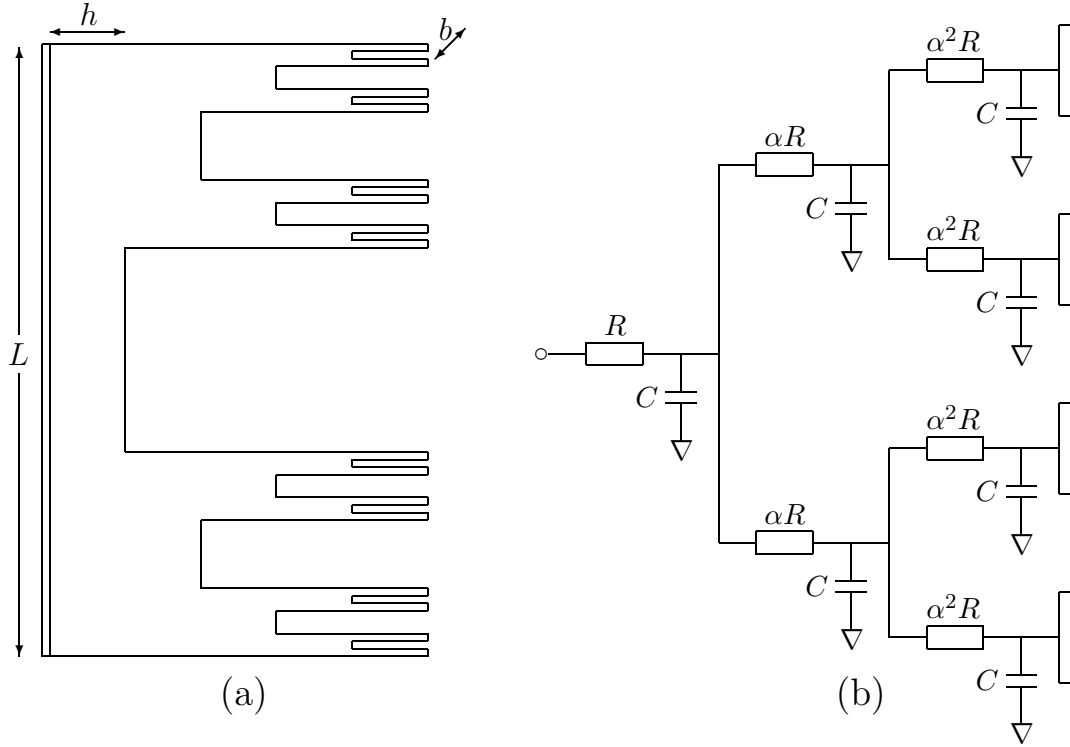


FIG. 1.10 – Modèle de Liu de pores hiérarchiques : (a) profil de l'interface électrode-électrolyte obtenue par la procédure itérative ($n = 2$ branches sont apparues à chaque étape de branchement dont les tailles sont $\alpha = 3$ fois moins de celle de la branche précédente) ; (b) schéma électrique équivalent de la surface de Liu.

dans l'approximation de l'arpenteur développée par Sapoval [126], voir ci-dessous).

• 1985, Liu, Kaplan, Gray : Modèle de pores hiérarchiques

La même année, un modèle fractal de pores hiérarchiques a été proposé par Liu [85]. Dans ce modèle, la rugosité de la surface de l'électrode est approchée par des rayures progressivement plus fines, dont la structure totale est auto-affine (Fig. 1.10a). A chaque étape de branchement, n branches apparaissent dont les tailles sont α fois plus petites que celle de la branche précédente. Cette structure est inspirée de l'ensemble de Cantor dont la dimension fractale est $d_f = \ln n / \ln \alpha$. Par conséquent, la dimension fractale de l'interface est $D_f = 2 + d_f = 2 + \ln n / \ln \alpha$.

Du point de vue électrochimique, le comportement électrique d'une telle cellule se décrit par une ligne de transmission infinie composée de résistances et de capacités élémentaires (voir le schéma électrique sur la figure 1.10b). Si ρ est la résistivité de l'électrolyte, la résistance R du premier niveau est $R = \rho h / bL$, où h est la profondeur de ce niveau, b l'épaisseur constante de la cellule et L la taille de la cellule. Comme la profondeur de chaque niveau est égale à h (par construction), la résistance d'une branche est α fois plus grande que celle de la branche précédente car la taille correspondante est

α fois plus petite. L'impédance totale de la cellule est donc :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C + \frac{n}{\alpha R + \frac{1}{i\omega C + \frac{n}{\alpha^2 R + \dots}}}}$$

Cette fraction continue implique la relation simple :

$$Z(\omega/\alpha) = R + \frac{\alpha Z(\omega)}{i\omega C Z(\omega) + n}$$

En supposant que l'impédance diverge plus lentement que $1/\omega$ à la limite $\omega \rightarrow 0$, on obtient la relation :

$$Z(\omega/\alpha) = \frac{\alpha}{n} Z(\omega)$$

d'où l'on tire

$$Z(\omega) \sim \omega^{-\beta}$$

avec $\beta = 1 - \ln n / \ln \alpha$. Comme $D_f = 2 + \ln n / \ln \alpha$, on trouve finalement une nouvelle relation entre l'exposant β et la dimension fractale D_f :

$$\beta = 3 - D_f \quad (1.15)$$

Evidemment, cette relation contredit celle (1.13) trouvée par Le Méhauté, Crepy, Nyikos et Pajkossy. Le modèle de Liu montre donc que l'exposant β de l'impédance et la rugosité de l'électrode de travail ne peuvent pas être liés par une relation universelle valable pour toutes les fractales. Par la suite, nous verrons d'autres exemples de ce type.

Notons que la structure fractale représentée sur la figure 1.10a est trop idéalisée. Dans la réalité, les rayures se placent de façon plus ou moins aléatoire. L'approche de Kaplan et Grey [69, 86] généralise le modèle de Liu : à chaque étape de branchement, on peut avoir un nombre aléatoire de branches et la taille de chaque branche est également aléatoire. En reproduisant l'approche de Liu, Kaplan et Gray ont obtenu la même relation (1.15) au sens statistique.

• 1986, Keddam, Takenouti : Circuit équivalent simplifié

Nous avons déjà mentionné ci-dessus que la cellule électrochimique peut être représentée par un réseau électrique contenant des résistances et des capacités. Keddam et Takenouti ont développé une approche itérative pour des électrodes de Von Koch [70, 71, 125]. Considérons l'électrode mince d'épaisseur b dont le profil est la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$ (Fig. 1.11a). Si Z_n est l'impédance de n -ième génération (n -ième étape de la procédure itérative de construction de la courbe fractale), on peut évaluer l'impédance Z_{n+1} par une approximation de circuit équivalent simplifié (Fig. 1.11b). La résistance de l'électrolyte s'introduit par trois résistances R_n de l'électrolyte entre deux électrodes plus une résistance $\tilde{\alpha} R_n$ de la cavité, avec un facteur d'échelle approprié $\tilde{\alpha}$. Chaque partie de la surface de l'électrode de travail possède l'impédance Z_n normalisée par l'aire (longueur) de l'interface correspondante. Finalement, la cellule de génération $n + 1$ peut être représentée par un circuit équivalent simplifié

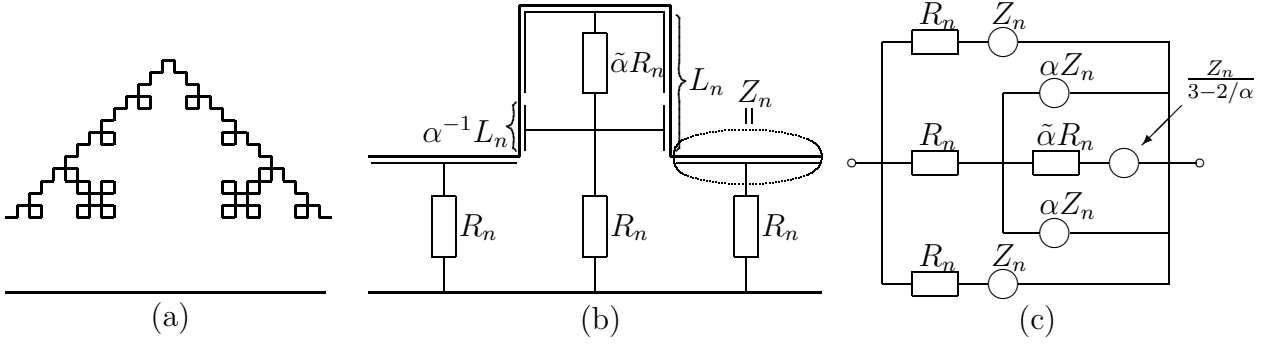


FIG. 1.11 – Approximation itérative : (a) l'électrode dont le profil est la courbe de Von Koch quadrangulaire ; (b) approximation par circuit équivalent simplifié ; (c) schéma électrique équivalent.

(Fig. 1.11c). L'impédance de ce circuit se calcule alors aisément :

$$\frac{1}{Z_{n+1}} = \frac{2}{R_n + Z_n} + \frac{1}{R_n + \frac{1}{\frac{2}{\alpha Z_n} + \frac{1}{\tilde{\alpha} R_n + (3 - 2/\alpha)^{-1} Z_n}}}$$

Le facteur α correspond à une partie de la surface de l'électrode de travail dans la cavité (Fig. 1.11b). La relation classique donnant la résistance d'un fil métallique de longueur h et de section perpendiculaire S , $R = \rho h/S$, nous permet alors de calculer la résistance de chaque bloc carré d'arête ℓ : $R_n = R_{n-1} = \dots = R_0 = \rho \ell/b\ell$. L'impédance Z_0 est purement capacitive, $Z_0 = (i\omega\gamma b\ell)^{-1}$, ω étant la fréquence de la tension appliquée et γ la capacité correspondante. La relation récursive de l'impédance Z_{n+1} permet donc d'étudier la réponse d'une électrode de Von Koch et peut se généraliser facilement à d'autres courbes de Von Koch. Le coefficient α est obtenu grâce au comportement asymptotique : $\alpha = 2$. L'autre coefficient $\tilde{\alpha}$ reste un paramètre du modèle dont la valeur est en général assez grande (dizaines d'unités). Ce modèle a été ensuite repris et développé en plus dans [125].

• 1987, Macdonald : Autres origines du comportement anormal

D'après les résultats obtenus par de Levie, une micro-rugosité peut conduire à un comportement anormal comme, par exemple, le comportement de déphasage constant. Cependant, la géométrie irrégulière n'est pas la seule origine possible de ce phénomène. Comme l'a montré Macdonald [88, 89], le comportement de déphasage constant peut être éventuellement lié à une distribution particulière des énergies d'activation sur la surface de l'électrode. Plus précisément, les défauts internes du métal réel sont à l'origine d'une distribution particulière des charges sur sa surface, ce qui peut entraîner un comportement de déphasage constant même sur une électrode plate. Nous reviendrons sur cette discussion au chapitre 7 qui présente notre étude expérimentale.

• 1987, Halsey, Leibig : Théorie de la double couche

Une description intégrale du problème a été proposée par Halsey et Leibig [58–62, 78, 80]. En utilisant les fonctions de Green de ce problème, ils ont représenté l'admittance de l'électrode comme une fonction génératrice dont les coefficients ont un sens probabiliste (voir sous-section 1.4). L'application de cette technique à des électrodes autosimilaires conduit à une nouvelle relation entre l'exposant β de l'impédance, la dimension fractale

D_f de l'interface de l'électrode et l'exposant de corrélation $\tau(2)$ de la mesure harmonique (voir chapitre 6 pour la définition) :

$$\beta = \frac{\tau(2) - d + 2}{D_f - d + 2} \quad (1.16)$$

Nous allons voir que l'exposant de corrélation $\tau(2)$ est normalement assez proche de $d - 1$. Par conséquent, cette relation est très proche de l'expression (1.13) obtenue par Le Méhauté *et al.*

• 1987, Sapoval : Electrode de Sierpinski

Différentes relations entre l'exposant β de l'impédance d'une cellule électrochimique et la rugosité de l'électrode de travail ont été établies précédemment. Chacune d'entre elles a été justifiée dans le cadre d'une surface irrégulière bien choisie. Leur apparente incompatibilité tient au fait que ces relations ne s'appliquent chaque fois qu'à une classe particulière de surfaces irrégulières.

L'électrode de Sierpinski étudiée par Sapoval [121] constitue un cas spécifique pour lequel le problème peut être résolu de façon exacte. Cette électrode tridimensionnelle est composée de pores infiniment profonds dont la section est un tapis de Sierpinski (Fig. 1.12). La réponse de chaque pore se calcule analytiquement :

$$Z = (1 - i)(\rho/\gamma)^{1/2}(2\ell)^{3/2} \omega^{-1/2}$$

où ρ est la résistivité de l'électrolyte, γ la capacité surfacique de l'électrode, ℓ la taille du pore, et ω la fréquence de la tension appliquée. Tous les pores étant en parallèle, l'admittance de l'électrode de Sierpinski est la somme des admittances de chaque pore. Si l'on considère une vraie fractale mathématique qui contient une infinité des pores de tailles de plus en plus petites, on obtient une admittance infinie pour n'importe quelle fréquence ω . En revanche, la fractale physique limitée par une valeur de coupure minimale possède une admittance finie qui varie comme $\omega^{-1/2}$ (avec un préfacteur). L'électrode de Sierpinski dont la dimension fractale est égale à $D_f = 1 + \ln 8 / \ln 3 \simeq 2,8928$ est donc un contre-exemple de toutes les relations (1.13), (1.15) et (1.16). De plus, si l'on considère l'électrode de Sierpinski dont les pores ont une longueur finie, on peut calculer l'impédance de chaque pore analytiquement ce qui donne encore un contre-exemple à ces relations. Cette analyse a été ensuite approfondie dans [122].

• 1991, Meakin, Sapoval : Arguments d'échelle

Meakin et Sapoval ont étudié la réponse linéaire d'électrodes irrégulières bidimensionnelles en utilisant des marches aléatoires [99]. Leurs arguments d'échelle permettent de retrouver la relation simplifiée (1.13) pour l'exposant β et la dimension fractale D_f . Tout d'abord, il faut distinguer les trois régimes du comportement de l'impédance spectroscopique des électrodes irrégulières :

1. Dans le régime de Neumann (grandes valeurs de Λ ou basses fréquences), toute la surface de l'électrode irrégulière fonctionne uniformément comme un condensateur. Par conséquent, l'impédance spectroscopique est proportionnelle à la longueur Λ (à l'inverse de la fréquence) :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \rho(\Lambda/L_{tot})$$

2. Dans le régime de Dirichlet (faibles valeurs de Λ ou hautes fréquences), l'impédance

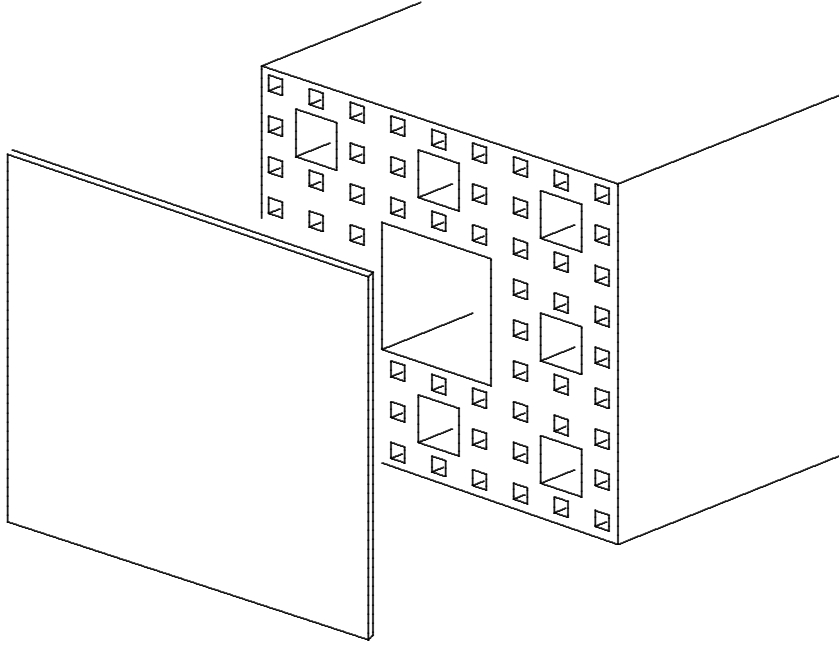


FIG. 1.12 – Electrode de Sierpinski représente l'ensemble des pores profonds dont la section correspond à un tapis de Sierpinski.

spectroscopique décroît linéairement avec Λ :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \rho(\Lambda/L_{dir})$$

La quantité L_{dir} appelée *longueur de la zone active de Dirichlet* joue, comme on le verra plus loin, un rôle important dans les phénomènes de transport laplacien car elle est liée au masquage diffusif.

3. Si la longueur de la zone active L_{dir} diffère de la longueur totale L_{tot} , un régime transitoire *non linéaire* entre ces deux comportements asymptotiques apparaît nécessairement. Dans le cas d'une électrode autosimilaire, ce régime correspond au comportement de déphasage constant dont l'exposant β peut être relié à la dimension fractale D_f par des arguments d'échelle qui vont être présentés ci-dessous.

La première observation importante, que nous avons déjà évoqué, est la possibilité d'introduire une longueur caractéristique Λ pour chaque phénomène de transport laplacien : $\Lambda = r/\rho$ pour le transport électrique en potentiel continu, $\Lambda = (\omega\gamma\rho)^{-1}$ pour le transport électrique en potentiel alternatif, $\Lambda = D/W$ pour le transport diffusif (voir section 1.1). Dans chaque cas, la longueur Λ est un paramètre *physique* indépendant de la géométrie. Si l'on suppose que l'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\Lambda)$ présente un comportement de déphasage constant, l'argument dimensionnel nécessite une relation de type :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \rho(\Lambda/L_0)^\beta$$

ce qui introduit une nouvelle longueur L_0 . La deuxième observation est que pour une (pré)fractale *autosimilaire*, il n'existe que deux longueurs *géométriques* macroscopiques : son diamètre L (sa dimension) et son périmètre L_{tot} , dont la variation d'échelle est simplement $L_{tot} = \ell(L/\ell)^{D_f}$, où ℓ est une valeur de coupure minimale. Si l'on prend $L_0 \simeq L$,



FIG. 1.13 – Fractale d'information pour la courbe de Von Koch : (a) première génération fournit un générateur de la fractale d'information ; (b) troisième génération de la fractale d'information ; (c) zone active de Makarov où la plupart des particules arrivent.

on trouve que l'impédance spectroscopique varie avec le diamètre L avec un exposant $-\beta$. Ce résultat contredit les simulations numériques et les observations expérimentales qui donnent une dépendance *linéaire*⁸ avec L^{-1} . Si l'on prend $L_0 \simeq L_{tot}$, on obtient :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \rho \Lambda^\beta \ell^{(D_f-1)\beta} L^{-D_f\beta}$$

La dépendance linéaire en L^{-1} est donc satisfaite si l'on a $D_f\beta = 1$, ce qui implique la relation (1.13). Notons que ces arguments d'échelle ne s'appliquent pas à des fractales auto-affines car il y a plus de deux longueurs géométriques. Un autre travail de Meakin et Sapoval s'intéresse à cette situation (électrodes poreuses) [100].

• 1993, Sapoval, Gutfraind : Zone active et fractale d'information

Lorsque l'on considère une géométrie irrégulière, il est commode d'introduire la notion de la zone active comme le sous-ensemble de la frontière où la plupart des particules arrivent. Ce concept permet de développer des modèles ou des approximations du transport laplacien (comme, par exemple, une modification du modèle de circuits équivalents [125] ou l'approximation de l'arpenteur [126]). D'après le théorème de Makarov (voir ci-dessus), la dimension d'information de la mesure harmonique dans le cas bidimensionnel est égale à 1. La taille du support de cette mesure est donc proportionnelle au diamètre de la frontière. En se fondant sur ce résultat mathématique, pour une géométrie irrégulière donnée, on peut construire un ensemble géométrique, appelé *fractale d'information*, qui représente, de manière approximative, le support de la mesure harmonique [124].

Considérons une courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ (Fig. 1.13). Pour la première génération de diamètre L , il est facile de distinguer une région de longueur totale L dont la mesure harmonique est maximale. En utilisant cette région comme générateur, on construit la fractale d'information correspondante. Le périmètre du générateur étant égal à L , le périmètre de chaque génération de cette nouvelle fractale est toujours égal à L . La fractale d'information représente qualitativement la zone active (de Makarov) de la frontière. Une méthode de construction de la fractale d'information pour une géométrie plus générale a par ailleurs été exposée dans [54].

⁸Des simulations plus récentes ont mis en évidence une dépendance linéaire avec l'inverse d'une longueur différente de L , bien que très proche (voir ci-dessous).

• 1994, Sapoval : Approximation de l'arpenteur

Sapoval, en 1994, a proposé une approximation plus générale, dite *approximation de l'arpenteur* [126]. L'idée consiste à remplacer le problème du transport laplacien à travers une surface réelle partiellement résistive (partiellement absorbante) par un autre problème : celui du transport à travers une surface idéale (parfaitement absorbante) dont la géométrie s'obtient par «agraindissement»⁹ de la surface d'origine à l'échelle physique Λ . Autrement dit, on remplace la condition aux limites mixte ($C/\nabla_n C = \Lambda$) par la condition aux limites de Dirichlet ($C = 0$), mais au prix d'une modification de la frontière. Cette approximation est essentiellement basée sur le théorème de Makarov (voir ci-dessus).

Considérons une cellule électrolytique de taille (diamètre) L et d'épaisseur b (cas quasi-bidimensionnel) remplie par un électrolyte de résistivité ρ . L'électrode de travail irrégulière est caractérisée par une résistance surfacique r . Le rapport entre r et ρ définit une *longueur physique* Λ . Pour un élément de la frontière, on peut introduire une *admittance d'accès* Y_{acc} et une *admittance de passage* Y_{pas} . La première quantité, représentant une résistance d'accès vers cet élément frontière, est égale à b/ρ . La deuxième quantité est déterminée par la résistance surfacique r de cet élément (dont le périmètre est L_{tot}) : $Y_{pas} = bL_{tot}/r$. Si le périmètre L_{tot} est petit par rapport à la longueur $\Lambda = r/\rho$, on a $Y_{pas} \ll Y_{acc}$: le courant est alors limité par l'admittance de passage (l'impédance Y_{pas}^{-1} est grande). Si le périmètre L_{tot} est grand par rapport à Λ , on a $Y_{pas} \gg Y_{acc}$: le courant est limité par l'admittance d'accès. Dans ce dernier cas, le problème avec condition aux limites mixte est proche du problème avec condition aux limites de Dirichlet. Pour le problème de Dirichlet, la longueur de la zone active, où le courant arrive, est proche de la taille (diamètre) de cet élément. En d'autres termes, dans ce cas, chaque élément d'une géométrie irrégulière présente la même admittance d'accès qu'un segment linéaire de la même taille. Si l'on divise la frontière en intervalles curvilignes de périmètre Λ , on peut ensuite remplacer chacun d'eux par un segment linéaire correspondant (Fig. 1.14). Cette procédure, appelée aussi *agraindissement*, permet de remplacer la frontière irrégulière (avec condition aux limites mixte) par une frontière *agraindie* (avec condition aux limites de Dirichlet). Le raisonnement précédent implique que l'admittance de la frontière d'origine est égale à l'admittance de la frontière *agraindie*. Cette dernière s'obtient en sommant les admittances Y_k de chaque segment. Comme toutes ces admittances sont égales à b/ρ , l'admittance Y est proportionnelle au nombre de segments linéaires nécessaires pour mesurer le diamètre total L de la frontière. Cette approximation fournit donc un outil très simple pour calculer l'admittance d'une frontière irrégulière de résistance finie. En effet, il suffit de calculer le nombre de segments linéaires obtenus par la procédure d'*agraindissement*, nécessaires pour mesurer le diamètre total de la frontière.

Pour une frontière autosimilaire de dimension fractale D_f , la longueur L_Λ de chaque segment linéaire est : $L_\Lambda \simeq \ell(\Lambda/\ell)^{1/D_f}$, où ℓ est la valeur de coupure minimale. Par conséquent, l'admittance de cette frontière est égale à :

$$Y \simeq \frac{b}{\rho} \frac{L}{L_\Lambda} \simeq \frac{bL}{\rho\ell} \left(\frac{\ell}{\Lambda} \right)^{1/D_f}$$

⁹Traduction française du terme anglais *coarse-graining* proposée par Sapoval.

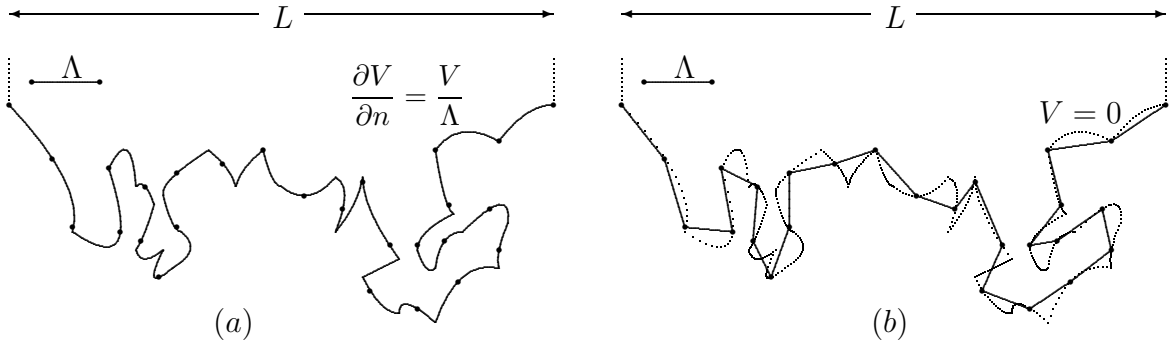


FIG. 1.14 – Approximation de l'arpenteur : (a) la frontière irrégulière peut être subdivisée en plusieurs intervalles curvilignes de périmètre Λ ; (b) l'admittance d'accès de chaque élément est égale à l'admittance du segment linéaire correspondant, ce qui permet de remplacer la frontière d'origine par une nouvelle frontière *agraindie*.

On trouve donc un comportement anormal de l'impédance spectroscopique :

$$Z(\Lambda) \sim \Lambda^\beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{D_f}$$

L'exposant β est égal à l'inverse de la dimension fractale. On retrouve donc encore une fois la relation (1.13) de Le Méhauté et Crepy. Notons que l'approximation de l'arpenteur, vérifiée numériquement dans diverses circonstances [35, 129], a apporté des nouveaux résultats intéressants sur le transport diffusif (voir, par exemple, [37, 38]).

• **1994, Ruiz-Estrada, Blender, Dieterich : Interpolation entre régimes**

Ruiz-Estrada, Blender et Dieterich ont étudié numériquement l'impédance de l'électrode de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4 = 1,5$ [117]. Si l'on appelle $Z_{sp}^{(g)}(\Lambda)$ l'impédance spectroscopique de la génération d'ordre g , on peut représenter ses trois régimes par :

$$\rho^{-1} Z_{sp}^{(g)}(\Lambda) \sim \begin{cases} (\Lambda/L_{tot,g}) & L_{tot,g} \ll \Lambda \\ (\Lambda/L_{cpa,g})^\beta & \ell \ll \Lambda \ll L_{tot,g} \\ (\Lambda/L_{dir,g}) & \Lambda \ll \ell \end{cases}$$

ℓ étant la longueur du plus petit segment, et $L_{tot,g}$ le périmètre de la génération d'ordre g : $L_{tot,g} = (4^{gD_f})\ell$. Les longueurs $L_{cpa,g}$ et $L_{dir,g}$ ont été déterminées numériquement pour les différentes générations. Ainsi :

$$L_{dir,3}/L_{dir,2} \simeq 3,87 \quad L_{dir,4}/L_{dir,3} \simeq 3,69 \quad L_{dir,5}/L_{dir,4} \simeq 3,66$$

On trouve donc que la longueur de la zone active de Dirichlet obéit à une loi d'échelle : $L_{dir,g} \simeq (4^{g\tau(2)})\ell$, avec un exposant $\tau(2)$ égal à 0,94. Notons que cet exposant est bien la dimension de corrélation de la mesure harmonique de cette courbe de Von Koch (voir chapitre 6).

L'interpolation des régimes fractal et de Neumann jusqu'à leur point de croisement («cross-over») $\Lambda \simeq L_{tot,g}$ permet de constater que la longueur $L_{cpa,g}$ est proche de $L_{tot,g}$. L'interpolation des régimes fractal et de Dirichlet jusqu'à leur point de croisement $\Lambda \simeq \ell$ donne la relation suivante : $(\ell/L_{dir,g}) \sim (\ell/L_{tot,g})^\beta$, d'où l'on tire la relation de Halsey et

Leibig (1.16) : $\beta = \tau(2)/D_f$. Notons que ce raisonnement peut également s'appliquer à d'autres fractales autosimilaires.

Il est intéressant de remarquer que ce raisonnement par interpolation ressemble aux arguments d'échelle de Meakin et Sapoval. Par ailleurs, ces deux approches conduisent à des relations légèrement différentes pour l'exposant β , égal soit à $1/D_f$, soit à $\tau(2)/D_f$. Si l'on examine plus attentivement les arguments d'échelle, on trouve que l'origine de cette différence est liée à une hypothèse simpliste selon laquelle l'impédance varie linéairement avec l'inverse de la taille de l'électrode (L^{-1}) ou, plus profondément, que la longueur de la zone active de Dirichlet L_{dir} est proportionnelle à cette taille L . Des simulations numériques plus précises (celles de Ruiz-Estrada *et al.*) ont montré que la longueur de la zone active varie légèrement lorsque l'on passe d'une génération à l'autre : $L_{dir,g} \simeq (4^{g(\tau(2)-1)})L$. La proximité des longueurs L et L_{dir} tient au fait que l'exposant $\tau(2)$ est proche de 1. Si l'on imposait une variation linéaire de l'impédance avec L_{dir}^{-1} , des arguments d'échelle de Meakin et Sapoval donneraient alors la relation de Halsey et Leibig (1.16) pour l'exposant β . Nous reviendrons sur cette discussion au chapitre 4.

• **1999, Filoche, Sapoval : Opérateur d'auto-transport brownien**

L'analogie formelle entre le problème de deux électrodes et celui de la diffusion à travers des membranes semi-perméables a permis de développer une approche permettant d'étudier le transport laplacien de manière analytique et quantitative. La notion d'opérateur d'auto-transport brownien introduite par Filoche et Sapoval [36] constitue le point de départ de notre étude. Nous la présenterons en détails dans la section 1.5.

Bref résumé des travaux précédents :

1. La plupart des électrodes réalistes présentent un comportement anormal dans une certaine gamme de fréquences ;
2. Une géométrie irrégulière et, en particulier, fractale peut conduire à un tel comportement ;
3. Le comportement anormal peut également avoir des origines physico-chimiques en plus de causes géométriques ;
4. Il n'existe pas de relation universelle entre l'exposant du comportement anormal et la rugosité de l'électrode ; quelques relations particulières ont été proposées.

1.4 Théorie de la double couche

La compréhension du comportement anormal de l'impédance est fortement liée à la description de la double couche. Dans cette sous-section, on utilisera la théorie de Halsey et Leibig [58–62, 78, 80] où l'impédance de la cellule électrochimique est exprimée à l'aide de la fonction de Green associée à ce problème.

Considérons une cellule électrolytique composée de deux électrodes séparées par un électrolyte. Comme on l'a vu précédemment, il est couramment admis que l'une des électrodes, dite *contre-électrode*, est de résistance nulle, tandis que l'autre, dite *électrode de travail*, est bloquante (de résistance grande ou infinie). Si l'on applique une tension électrique entre deux électrodes, des ions de l'électrolyte forment une double couche de Debye-Hückel près de l'électrode de travail pour écranter le potentiel électrique. Comme l'on s'intéresse au transport purement électrique dû au champ induit par la tension $V(t)$

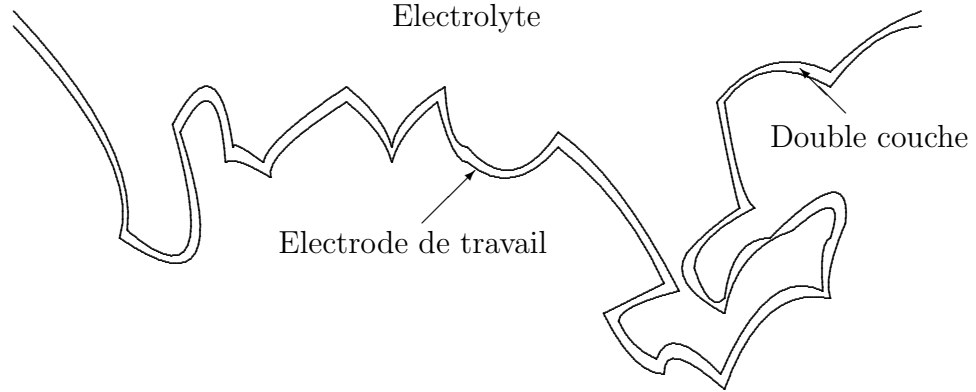


FIG. 1.15 – Double couche près de l'électrode de travail.

appliquée, on suppose qu'il n'y a de gradient de concentration des ions dans le volume de l'électrolyte qu'à la double couche, dont la taille l_D est très petite. Par conséquent, la densité de charges dans le volume est nulle (l'électrolyte est localement neutre), ce qui implique que le potentiel électrique $u_t(x)$ dans le volume obéit à l'équation de Laplace :

$$\Delta u_t(x) = 0$$

(équation de Poisson avec distribution de charges nulle).

La contre-électrode étant de résistance nulle, il n'y pas de pertes d'énergie, ce qui donne la condition aux limites de Dirichlet :

$$u_t = V(t)$$

L'électrode de travail peut être très irrégulière à l'échelle macroscopique. Cependant, elle doit être relativement lisse à une échelle microscopique déterminée par la taille l_D de la double couche. La longueur de Debye-Hückel l_D étant normalement très petite ($l_D \sim 1 \text{ nm}$), on peut considérer cette condition parfaitement satisfaite dans la plupart des cas pratiquement importants.

Si la charge accumulée dans la double couche n'est pas trop grande, le potentiel sur la «frontière» de la double couche est proportionnel à la densité locale de charges $\hat{\rho}_t(s)$:

$$u_t = \frac{\hat{\rho}_t(s)}{\gamma}$$

Ici la capacité surfacique (par unité d'aire) γ est constante car la surface de l'électrode de travail est lisse à l'échelle microscopique. On peut donc considérer la double couche comme une couche de charges situées à une distance l_D de l'électrode de travail (Fig. 1.15).

La densité locale de charges $\hat{\rho}_t(s)$ peut varier en raison de deux effets indépendants :

- Le courant électrique qui arrive dans la double couche modifie la charge localement. Ce courant est proportionnel à la composante normale $E_t(s)$ (prise sur la frontière de la double couche) du champ électrique dans le volume ;
- Le courant de charges à travers l'électrode bloquante dû à la conductivité surfacique $1/r$, supposée assez petite¹⁰ (r est la résistance surfacique de l'électrode de travail).

¹⁰Si $1/r$ n'est pas petite, le transport diffusif devient de plus en plus important, et l'approche de Halsey et Leibig ne s'applique plus.

On obtient donc l'équation dynamique pour la densité locale de charges :

$$\frac{d\hat{\rho}_t(s)}{dt} = \frac{1}{\rho} E_t(s) - \frac{1}{\gamma r} \hat{\rho}_t(s)$$

ρ étant la résistivité de l'électrolyte (ρ^{-1} est donc la conductivité de l'électrolyte). Le champ électrique provient de deux contributions qui peuvent être considérées indépendamment :

- Le potentiel appliqué $V(t)$ entre deux électrodes induit un champ électrique dans toute la cellule. Sa contribution se calcule à partir d'une solution du problème électrostatique suivant :

$$\begin{aligned} \Delta \hat{u}(x) &= 0 && \text{dans le volume} \\ \hat{u}(x) &= 1 && \text{sur la contre-électrode} \\ \hat{u}(x) &= 0 && \text{sur l'électrode de travail} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Dans ce cas, le produit $V(t)\hat{u}(x)$ est le potentiel dans un condensateur électrique sous la tension appliquée $V(t)$. Le champ électrique sur l'électrode de travail au point s est donc :

$$E_t^{(1)}(s) = V(t) \frac{\partial \hat{u}}{\partial n}(s)$$

Le coefficient de proportionnalité $P(s) = \partial \hat{u} / \partial n(s)$ dépend de la position s sur la frontière ;

- Un autre potentiel est créé par des charges dans la double couche. La fonction de Green $G(x, x')$ représente le potentiel électrique $(1/\epsilon)G(x, x')$ au point x créé par une charge ponctuelle au point x' dans l'électrolyte de constante diélectrique ϵ , sous la condition que les deux électrodes sont soumises à un potentiel nul :

$$\begin{aligned} \Delta G(x, x') &= -\delta(x - x') && \text{dans le volume} \\ G(x, x') &= 0 && \text{sur les deux électrodes} \end{aligned} \quad (1.18)$$

La fonction de Green permet de trouver le potentiel créé par des charges distribuées dans la double couche avec la densité locale $\rho_t(s)$. Comme la double couche est très fine, l'intégration dans le volume peut être remplacée par une intégration sur une surface $\partial\Omega'$ très proche de la surface de l'électrode de travail. Le champ électrique normal $H(s, s')$ de double couche créé au point s de la frontière par une charge ponctuelle dans un autre point s' est donc :

$$H(s, s') = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\partial G}{\partial n}(s, s') - \delta(s - s') \right] \quad (1.19)$$

Le premier terme est simplement le champ normal à la surface de l'électrode de travail. Si $|s - s'| \gg l_D$, ce terme décrit bien le champ dans la double couche. Au voisinage $|s - s'| \sim l_D$, il faut soustraire la contribution de la charge au point s' (le potentiel d'une charge n'est pas défini au point précis où cette charge se trouve)¹¹. L'intégration de ce champ normal avec la densité locale de charges $\hat{\rho}_t(s')$ conduit à

¹¹Dans la suite, ces arguments «à la main» seront précisés par notre approche continue basée sur l'opérateur de Dirichlet-Neumann (voir chapitre 4).

la deuxième contribution au champ dans la double couche :

$$E_t^{(2)}(s) = \int_{\partial\Omega} H(s,s') \hat{\rho}_t(s') ds'$$

La variation temporelle de la densité locale $\hat{\rho}_t(s)$ est alors déterminée par le courant normal dans la double couche :

$$\frac{d\hat{\rho}_t(s)}{dt} = \frac{1}{\rho} \left[P(s)V(t) + \int_{\partial\Omega} H(s,s') \hat{\rho}_t(s') ds' \right] - \frac{\hat{\rho}_t(s)}{\gamma r}$$

Par transformation de Fourier, on trouve :

$$-i\omega \hat{\rho}_\omega(s) = \frac{1}{\rho} \left[P(s)V(\omega) + \int_{\partial\Omega} H(s,s') \hat{\rho}_\omega(s') ds' \right] - \frac{\hat{\rho}_\omega(s)}{\gamma r}$$

On réécrit cette expression comme une équation intégrale pour la densité $\hat{\rho}_\omega(s)$:

$$\int_{\partial\Omega} ds' \left[\delta(s-s') \left(1 - \frac{1}{i\omega\gamma r} \right) + \frac{H(s,s')}{i\omega\rho} \right] (-i\omega \hat{\rho}_\omega(s')) = \rho^{-1} P(s)V(\omega)$$

L'expression en crochets se comprend comme un opérateur intégral. En l'inversant, on obtient :

$$-i\omega \hat{\rho}_\omega(s) = \rho^{-1} V(\omega) \int_{\partial\Omega} ds' \left[I \left(1 - \frac{1}{i\omega\gamma r} \right) + \frac{H}{i\omega\rho} \right]^{-1}(s,s') P(s')$$

où I est l'identité. L'expression à gauche est la transformée de Fourier du courant local. Comme l'on s'intéresse au courant local dû à la capacité, il faut soustraire le courant de Faraday $\hat{\rho}_\omega(s)/r\gamma$. L'intégration sur toute la surface de la double couche $\partial\Omega_a$ donne le courant total :

$$I(\omega) = \int_{\partial\Omega} \left(-i\omega \hat{\rho}_\omega(s) - \frac{\hat{\rho}_\omega(s)}{\gamma r} \right) ds$$

d'où l'on tire l'admittance de la cellule :

$$Y_{cell}(\omega) = \frac{I(\omega)}{V(\omega)} = \rho^{-1} \left(1 + \frac{1}{i\omega\gamma r} \right) \int_{\partial\Omega_a} ds \int_{\partial\Omega} ds' \left[I \left(1 - \frac{1}{i\omega\gamma r} \right) + \frac{H}{i\omega\rho} \right]^{-1}(s,s') P(s')$$

En utilisant la représentation (1.19) pour la fonction $H(s,s')$, on obtient finalement l'admittance de la cellule exprimée en fonctions mathématiques $G(x,x')$ et $\hat{u}(x)$ définies ci-dessus :

$$Y_{cell}(\omega) = \rho^{-1} \left(1 - \lambda(\omega) \right) \int_{\partial\Omega_a} ds \int_{\partial\Omega} ds' \left[I - \lambda(\omega) \frac{\partial G}{\partial n} \right]^{-1}(s,s') \frac{\partial \hat{u}}{\partial n}(s') \quad (1.20)$$

où

$$\lambda(\omega) = \left(1 - \frac{i\omega}{\omega_0} + \frac{1}{\gamma r \omega_0}\right)^{-1} \quad \text{avec } \omega_0 = \frac{1}{\epsilon \rho} \quad (1.21)$$

Le résultat essentiel de Halsey et Leibig est exprimé au travers des relations (1.20) et (1.21). En effet, l'admittance $Y(\omega)$, qui est une quantité physique mesurable expérimentalement, est là exprimée de façon explicite en termes de fonctions purement mathématiques, $G(x, x')$ et $\hat{u}(x)$. Ces fonctions ne dépendent que de la géométrie de la cellule ce qui permet de les calculer numériquement. En d'autres termes, on peut déterminer l'impédance de n'importe quelle cellule électrochimique par des simulations numériques. De plus, ces fonctions $G(x, x')$ et $\hat{u}(x)$ sont liées au mouvement brownien (et aux marches aléatoires dans le cas discret) [60, 61]. En particulier, l'expression (1.20) peut être considérée comme une fonction génératrice de coefficients probabilistes (voir section 4.5), ce que l'on peut exploiter dans des simulations numériques [80] ou pour en déduire certaines relations théoriques.

En utilisant les relations (1.20-1.21), Halsey et Leibig ont trouvé l'expression (1.16) pour l'exposant β de l'impédance dans le cas des électrodes autosimilaires. Dans la section 4.6, nous retrouverons cette relation en utilisant une technique légèrement différente.

1.5 Approche par l'opérateur d'auto-transport brownien

Filoché et Sapoval ont proposé une approche diffusive [36] qui permet d'évaluer l'effet de la géométrie au travers des propriétés spectrales d'un opérateur purement mathématique dit *opérateur d'auto-transport brownien*, un des objets centraux de notre étude. Nous allons présenter cette approche diffusive dans cette section, afin d'explicitier les idées sous-jacentes en contournant d'éventuels détails techniques et difficultés mathématiques. Des définitions rigoureuses seront apportées au chapitre 2.

Discrétisation du problème

En discrétisant le problème continu (1.8)-(1.10), on introduit un réseau carré ($d = 2$), cubique ($d = 3$) et hypercubique ($d > 3$) avec un paramètre de réseau $a > 0$. La surface de travail et la source sont représentées comme des ensembles de sites. Le mouvement d'une particule est alors reproduit par des marches aléatoires simples sur le réseau : à chaque pas, une particule choisit l'une parmi $2d$ directions et fait un saut vers un site voisin en un temps τ . Nous montrerons au chapitre 2 que ce processus stochastique est régi par l'équation de Laplace discrète.

Conditions aux limites

Le problème d'origine continu (1.8)-(1.10) possède deux conditions aux limites. La condition de Dirichlet traduit le fait que la concentration des particules sur la source est fixée. Par conséquent, si une particule arrive sur la source, elle doit disparaître (dans le cas contraire, la concentration augmenterait).

La condition aux limites mixte est prise sur la surface de travail. Elle correspond au fait que cette surface est semi-perméable de perméabilité W (ou résistance r) finie. Si une

particule arrive sur la surface de travail, elle peut être soit absorbée avec la probabilité σ , soit réfléchie vers un site voisin avec la probabilité $\varepsilon = 1 - \sigma$. La formule de Bayes¹² implique la relation simple :

$$C_F = \varepsilon C_V \quad (1.22)$$

où C_F et C_V sont les concentrations de particules sur le site frontière et sur son voisin dans le volume. D'autre part, la dérivée normale $\partial C / \partial n$ s'écrit sous la forme discrète :

$$\frac{\partial C}{\partial n} = \frac{C_V - C_F}{a}$$

Grâce à la condition aux limites (1.9), cette dérivée est égale à C_F / Λ , d'où l'on tire :

$$C_V = (1 + a/\Lambda) C_F$$

La comparaison de ces deux expressions conduit à une relation importante reliant Λ et ε :

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + a/\Lambda} \quad \text{ou} \quad \Lambda = \frac{a\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (1.23)$$

On voit donc que les réflexions sur la frontière, de probabilité ε , permettent de représenter fidèlement la condition aux limites mixte.

Coefficient de diffusion

En passant du problème continu à un problème discret, il faut savoir exprimer les paramètres macroscopiques du problème continu : le coefficient de diffusion D et la perméabilité W .

Le coefficient de diffusion D pour un réseau hypercubique de dimension d s'écrit :

$$D = \frac{a^2}{2d\tau} \quad (1.24)$$

Cette expression classique peut s'obtenir de diverses façons, soit par discrétisation de l'équation de diffusion, soit à l'aide de la relation d'Einstein appliquée à des marches aléatoires.

Perméabilité

La perméabilité de la surface s'exprime à l'aide de la relation (1.11) car l'on connaît les expressions (1.24) et (1.23) pour le coefficient de diffusion D et la longueur Λ . Cependant, la dernière expression a été basée sur la relation (1.22) qui n'est pas encore justifiée. Il convient donc de déterminer la perméabilité par un raisonnement légèrement différent donné ci-dessous. Notons que ce raisonnement «physique» a été utilisé dans [36].

Il est pratique d'imaginer que la surface de travail est représentée par des sites de deux types : les sites frontières F et les sites absorbants A (Fig. 1.16). Le processus physique sur la surface est gouverné par deux dynamiques :

- une particule sur un site intérieur V peut sauter sur un site F avec la probabilité par unité de temps $1/(2d\tau)$;

¹²Pour les détails, voir le chapitre 2.

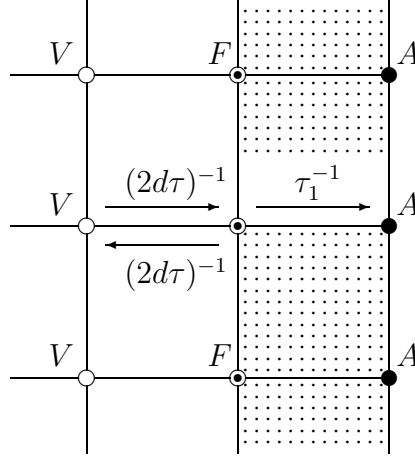


FIG. 1.16 – La surface de travail peut être représentée par des sites frontières (F) et des sites absorbants (A).

- une particule sur un site F peut soit revenir au site V avec la probabilité par unité de temps $1/(2d\tau)$, soit être annihilée sur le site A avec la probabilité par unité de temps $1/\tau_1$. Ici τ_1 est la durée de vie d'une particule sur un site F .

La perméabilité W de la surface se définit comme le flux moyen par unité de temps à travers une surface plane :

$$\phi = WC_F$$

où C_F est la concentration des particules sur un site frontière F . D'autre part, on peut exprimer ce flux comme un flux élémentaire à travers une liaison du réseau :

$$\phi = \frac{a^d C_F}{a^{d-1} \tau_1}$$

où le numérateur est le nombre des particules sur un site frontière et le dénominateur l'aire d'une surface élémentaire multipliée par le temps nécessaire pour traverser une liaison. La comparaison de ces deux expressions conduit à :

$$W = a/\tau_1 \quad (1.25)$$

La probabilité d'absorption σ peut être écrite comme :

$$\sigma = \frac{\tau_1^{-1}}{\tau_1^{-1} + (2d\tau)^{-1}} \quad (1.26)$$

En utilisant (1.26), on peut enfin réécrire (1.25) :

$$W = \frac{a}{2d\tau} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (1.27)$$

La substitution des formules (1.27) et (1.24) dans l'expression (1.11) conduit à (1.23).

D'une part, la représentation de la surface de travail par deux sites reflète la structure physique de la surface de travail. En particulier, on peut trouver une telle structure en considérant des membranes biologiques ou encore la double couche près d'une électrode

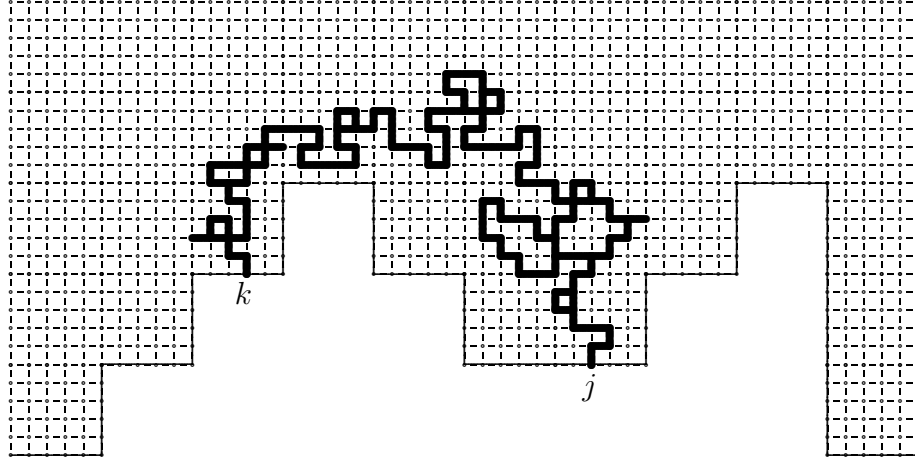


FIG. 1.17 – L'opérateur d'auto-transport brownien est représenté par la matrice Q_{jk} dont les éléments sont les probabilités d'aller du site frontière j au site frontière k par une marche aléatoire sur un réseau.

de travail. D'autre part, la présence d'une frontière «épaisse» engendre plusieurs difficultés mathématiques, surtout lorsque l'on passe à la limite continue $a \rightarrow 0$. Par la suite, nous allons utiliser une représentation à un seul site frontière. On pourra néanmoins garder à l'esprit l'image précédente.

Opérateur d'auto-transport brownien

L'opérateur d'auto-transport brownien est représenté par une matrice Q dont les éléments sont les probabilités d'aller directement d'un site de l'interface à un autre site de la même interface par une marche aléatoire simple dans le volume, sans rencontrer l'interface ou la source durant la marche. Cet opérateur ne dépend que de la géométrie du domaine parcouru par les marches aléatoires (Fig. 1.17).

L'opérateur d'auto-transport brownien possède des propriétés générales :

1. Tous les éléments de la matrice Q sont positifs (ou nuls) ;
2. La matrice Q est symétrique ;
3. La norme de la matrice Q est inférieure à 1 ;
4. Les valeurs propres q_α sont réelles, les vecteurs propres \mathbf{V}_α sont orthogonaux.

A l'aide de cet opérateur, on peut définir la probabilité $p_{0,j}$ que des particules partant du site j de la surface de travail atteignent la source :

$$p_{0,j} = 1 - \sum_k Q_{jk}$$

Grâce à la réversibilité des marches aléatoires, c'est aussi la probabilité que des particules partant de la source atteignent la surface de travail pour la première fois sur le site j . Il est alors naturel d'introduire un vecteur \mathbf{P}_0 tel que $(\mathbf{P}_0)_j = p_{0,j}$. La dernière relation s'écrit sous forme matricielle :

$$\mathbf{P}_0 = [I - Q]\mathbf{1}$$

où $\mathbf{1}$ est un vecteur dont les composantes sont égales à 1, et I est l'identité.

Les probabilités $p_{0,j}$ dépendent de la distance entre la surface de travail et la source. Lorsque l'on augmente cette distance, les probabilités diminuent. Il est donc commode de les normaliser afin d'avoir une limite non triviale lorsque la distance à la source tend vers l'infini :

$$\mathbf{P}_0^h = \frac{\mathbf{P}_0}{a^{d-1}(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})} \quad (1.28)$$

où $(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})$ est le produit scalaire entre les vecteurs \mathbf{P}_0 et $\mathbf{1}$. Les composantes $(\mathbf{P}_0^h)_j$ représentent la distribution discrète de la *densité de la mesure harmonique*. Vu le rôle important joué par cette mesure, nous décrirons en détails ses propriétés au chapitre 6. Le facteur a^{d-1} représente une surface élémentaire, ce qui permet de retrouver la normalisation continue dans la limite $a \rightarrow 0$:

$$\int \mathbf{P}_0^h(s) ds \simeq \sum_j (\mathbf{P}_0^h)_j a^{d-1} = 1$$

Notons que la probabilité $p_{0,j}$ donne directement le flux des particules de la source vers le site j de la surface de travail : $\phi_{0,j} = (D/a) p_{0,j}$.

Opérateur d'étalement

Lorsqu'une particule atteint la surface semi-perméable, elle peut être soit absorbée avec la probabilité $(1 - \varepsilon)$, soit réfléchi vers un site voisin avec la probabilité ε . Dans le dernier cas, la particule continue sa marche aléatoire jusqu'à un nouveau contact avec la surface. On peut déterminer la probabilité $p_{\varepsilon,j}$ qu'une particule partant de la source soit finalement absorbée par le site j de la surface de travail. Les marches aléatoires étant un processus sans mémoire (processus de Markov), cette probabilité peut être représentée comme la somme des probabilités d'être absorbée après exactement n réflexions :

- probabilité que la particule partant de la source est arrivée sur le site j et absorbée là (sans réflexion, $n = 0$) :

$$p_{0,j}(1 - \varepsilon)$$

- probabilité que la particule partant de la source soit finalement absorbée sur le site j après avoir été réfléchi sur un site intermédiaire k_1 de la même surface (une réflexion, $n = 1$) ; évidemment, il faut sommer sur tous les sites intermédiaires k_1 de la surface de travail :

$$\sum_{k_1} p_{0,k_1} \varepsilon Q_{k_1,j} (1 - \varepsilon)$$

- probabilité que la particule partant de la source soit finalement absorbée sur le site j après avoir été réfléchi successivement sur deux sites intermédiaires k_1 et k_2 de la même surface (deux réflexions, $n = 2$) :

$$\sum_{k_1, k_2} p_{0,k_1} \varepsilon Q_{k_1,k_2} \varepsilon Q_{k_2,j} (1 - \varepsilon)$$

- plus généralement, la probabilité que la particule partant de la source soit finalement absorbée sur le site j après avoir été réfléchi successivement sur n sites

intermédiaires k_1, \dots, k_n de la même surface (n réflexions) :

$$\sum_{k_1, k_2, \dots, k_n} p_{0, k_1} \varepsilon Q_{k_1, k_2} \varepsilon \dots \varepsilon Q_{k_n, j} (1 - \varepsilon)$$

La sommation par rapport aux indices k_1, k_2, \dots se traduit par un produit matriciel, ce qui permet d'écrire la probabilité $p_{\varepsilon, j}$ comme :

$$p_{\varepsilon, j} = (1 - \varepsilon)(\mathbf{P}_0)_j + (1 - \varepsilon)(\varepsilon Q \mathbf{P}_0)_j + (1 - \varepsilon)(\varepsilon^2 Q^2 \mathbf{P}_0)_j + \dots + (1 - \varepsilon)(\varepsilon^n Q^n \mathbf{P}_0)_j + \dots$$

En introduisant le vecteur \mathbf{P}_ε dont les composantes sont égales à $p_{\varepsilon, j}$, on obtient :

$$\mathbf{P}_\varepsilon = (1 - \varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} (\varepsilon Q)^n \mathbf{P}_0$$

La norme de la matrice Q étant inférieure à 1, cette série géométrique converge. Le vecteur \mathbf{P}_ε s'obtient alors à partir de \mathbf{P}_0 par l'application d'un opérateur linéaire T_ε , dit *opérateur d'étalement* :

$$\mathbf{P}_\varepsilon = T_\varepsilon \mathbf{P}_0 \quad T_\varepsilon = (1 - \varepsilon) [I - \varepsilon Q]^{-1} \quad (1.29)$$

Comme précédemment, les probabilités $p_{\varepsilon, j}$ dépendent de la distance entre la surface de travail et la source. Afin de manipuler des objets qui ont une limite non triviale lorsque la distance à la source tend vers l'infini, il convient d'adopter la normalisation suivante :

$$\mathbf{P}_\varepsilon^h = \frac{\mathbf{P}_\varepsilon}{a^{d-1} (\mathbf{P}_\varepsilon \cdot \mathbf{1})} \quad (1.30)$$

Les composantes $(\mathbf{P}_\varepsilon^h)_j$ représentent la distribution discrète de la *densité de la mesure harmonique étalée* (voir chapitre 6).

Notons que la probabilité $p_{\varepsilon, j}$ détermine le flux des particules de la source à travers le site j de la surface de travail : $\phi_{\varepsilon, j} = (D/a) p_{\varepsilon, j}$. Par conséquent, le flux total à travers la surface de travail s'écrit comme l'intégrale des flux sur toute la surface :

$$\Phi_\varepsilon = \frac{D}{a} \sum_j p_{\varepsilon, j} a^{d-1}$$

(le facteur a^{d-1} correspond à un élément de surface). La dernière somme peut être représentée comme le produit scalaire entre les vecteurs \mathbf{P}_ε et $\mathbf{1}$:

$$\Phi_\varepsilon = D a^{d-2} (\mathbf{P}_\varepsilon \cdot \mathbf{1}) \quad (1.31)$$

Impédance spectroscopique

En se rappelant l'analogie entre diffusion et transport électrique, il est commode d'introduire l'impédance de la cellule comme le rapport entre la concentration à la source (tension appliquée) et le flux à travers la surface de travail (courant électrique) :

$$Z_{cell}(\varepsilon) = \frac{1}{\Phi_\varepsilon} \quad (1.32)$$

(ici la concentration sur la source est prise égale à 1).

La probabilité de réflexion ε nulle correspond à une surface de travail parfaitement absorbante (de résistivité nulle). L'impédance $Z_{cell}(0)$ représente donc la résistance R du volume (de l'électrolyte). Par conséquent, la différence entre l'impédance de la cellule $Z_{cell}(\varepsilon)$ et la résistance du volume $Z_{cell}(0)$ caractérise la contribution de la surface de travail :

$$Z_{sp}(\varepsilon) = Z_{cell}(\varepsilon) - Z_{cell}(0) \quad (1.33)$$

On l'appelle *impédance spectroscopique*. La formule (1.33) s'écrit alors :

$$Z_{sp}(\varepsilon) = \frac{1}{Da^{d-2}} \left(\frac{1}{(\mathbf{P}_\varepsilon \cdot \mathbf{1})} - \frac{1}{(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})} \right)$$

En utilisant l'identité

$$(\mathbf{P}_\varepsilon \cdot \mathbf{1}) = (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1}) - \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{P}_\varepsilon) \quad (1.34)$$

on a :

$$Z_{sp}(\varepsilon) = \frac{1}{Da^{d-1}} \frac{a\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{(\mathbf{P}_\varepsilon \cdot \mathbf{P}_0)}{(\mathbf{P}_\varepsilon \cdot \mathbf{1})(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})} \quad (1.35)$$

La substitution de (1.28) et (1.30) dans la dernière relation conduit à :

$$Z_{sp}(\varepsilon) = \frac{1}{D} \frac{a\varepsilon}{1 - \varepsilon} (\mathbf{P}_\varepsilon^h \cdot \mathbf{P}_0^h) a^{d-1} \quad (1.36)$$

Cette expression montre que l'impédance spectroscopique est directement donnée par *l'intégrale de recouvrement* entre les densités de la mesure harmonique et de la mesure harmonique étalée.

Décomposition spectrale

L'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\varepsilon)$ donnée par (1.35) peut être exprimée sous la forme suivante :

$$Z_{sp}(\varepsilon) = \left(\frac{1}{Z(\varepsilon)} - \frac{1}{R} \right)^{-1} \quad (1.37)$$

avec la résistance du volume R :

$$R = Z_{cell}(0) = \frac{1}{Da^{d-2}(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})} \quad (1.38)$$

et l'impédance effective $Z(\varepsilon)$:

$$Z(\varepsilon) = \frac{1}{Da^{d-1}} \frac{a\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{(\mathbf{P}_\varepsilon \cdot \mathbf{P}_0)}{(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})^2} \quad (1.39)$$

Lorsque la source va à l'infini, le produit $(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})$ tend vers 0, et l'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\varepsilon)$ tend vers $Z(\varepsilon)$. En utilisant la normalisation (1.28), nous pouvons réécrire cette expression comme :

$$Z(\varepsilon) = \frac{1}{D} \frac{a\varepsilon}{1 - \varepsilon} (\mathbf{P}_0^h \cdot T_\varepsilon \mathbf{P}_0^h) a^{d-1}$$

Comme l'opérateur d'étalement T_ε possède les mêmes vecteurs propres \mathbf{V}_α que l'opérateur Q , on peut utiliser la décomposition spectrale :

$$Z(\varepsilon) = \frac{1}{D} \frac{a\varepsilon}{1-\varepsilon} \sum_{\alpha} \left(\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon q_{\alpha}} \right) a^{d-1} (\mathbf{P}_0^h \cdot \mathbf{V}_{\alpha})^2 \quad (1.40)$$

On voit donc que l'impédance effective et, plus généralement, les propriétés du transport laplacien sont déterminées par le spectre de l'opérateur d'auto-transport brownien. Autrement dit, on a, par cette relation, identifié de quelle manière l'irrégularité géométrique vient modifier l'impédance spectroscopique. On en conclut donc que l'approche diffusive développée par Filoche et Sapoval permet d'exprimer l'impédance spectroscopique de la surface de travail en fonction d'un opérateur purement mathématique qui ne dépend que de la géométrie de cette surface et que, par conséquent, *toute l'influence de la géométrie* sur les propriétés de transport est contenue dans les propriétés spectrales de cet opérateur d'auto-transport brownien.

1.6 Conclusion

De nombreux phénomènes de transport laplacien se produisent à une interface dont la géométrie peut être très complexe. Bien que les natures de ces phénomènes soient assez différentes, ils peuvent toujours être modélisés par une équation de Laplace avec condition aux limites de Dirichlet sur une source (contre-électrode, source des particules, etc.) et condition aux limites mixte sur la surface de travail (électrode de travail, membrane semi-perméable, surface catalytique, etc.). Ce problème physico-mathématique tout à fait classique engendre de nouveaux effets intéressants si l'on introduit une irrégularité de la surface de travail. L'approche diffusive permet d'évaluer l'influence de la géométrie sur les propriétés de transport via un opérateur purement mathématique, l'opérateur d'auto-transport brownien. Cet opérateur est représenté par la matrice dont les éléments sont les probabilités d'aller d'un site frontière à un autre site frontière par une marche aléatoire. L'impédance spectroscopique de la surface de travail s'écrit sous la forme d'une décomposition spectrale sur la base des vecteurs propres de l'opérateur d'auto-transport brownien.

Chapitre 2

L'opérateur d'auto-transport brownien

L'opérateur d'auto-transport brownien est un outil mathématique introduit par Filoche et Sapoval [36] pour étudier quantitativement les phénomènes de transport laplacien. Cet opérateur est défini, pour une surface discrétisée, par la matrice dont les éléments $Q_{j,k}$ sont les probabilités d'aller directement du site j de l'interface au site k de la même interface par une marche aléatoire dans le volume, sans rencontrer l'interface ou la source durant la marche. Cette définition reflète la destination de cet opérateur comme moyen de compter les contributions des trajets entre réflexions successives sur l'interface semi-perméable. De plus, elle suggère une méthode de calcul par simulation de Monte Carlo.

Cependant, un regard plus attentif fait apparaître une certaine ambiguïté dans cette définition. Par exemple, l'interface discrétisée peut avoir des points qui sont connectés à plusieurs sites du réseau (au lieu d'avoir un seul voisin). Comment faut-il choisir un site voisin du point de départ ? Cette question « naïve » devient tout à fait importante dès que l'on essaie de construire l'opérateur pour une surface donnée. De plus, certaines propriétés de l'opérateur d'auto-transport brownien, notamment, la symétrie et la normalisation, ne sont pas satisfaites si l'on utilise la définition simpliste ci-dessus. Dans ce cas, la décomposition spectrale de l'impédance spectroscopique n'est plus valable. Dans la section 2.1 nous allons définir l'opérateur d'auto-transport brownien de façon plus rigoureuse. Ses propriétés générales seront aussi déduites. Cette approche crée une base mathématique permettant de développer une méthode de calcul plus efficace que celle de Monte Carlo. La section 2.2 décrira cette méthode, dite *méthode des éléments frontières*, qui permet de construire l'opérateur d'auto-transport brownien. Les résultats principaux sur cet opérateur dans le cas des interfaces planes seront présentés dans la section 2.3. Enfin, la structure hiérarchique de la matrice Q pour des interfaces préfractales sera discutée dans la section 2.4.

2.1 Définition mathématique

2.1.1 Discrétisation de l'interface

La discrétisation de l'interface est une procédure tout à fait classique pour le traitement numérique de divers problèmes physiques et mathématiques. Pour fixer les idées, nous allons d'abord considérer le cas bidimensionnel. Notons que la procédure décrite ci-

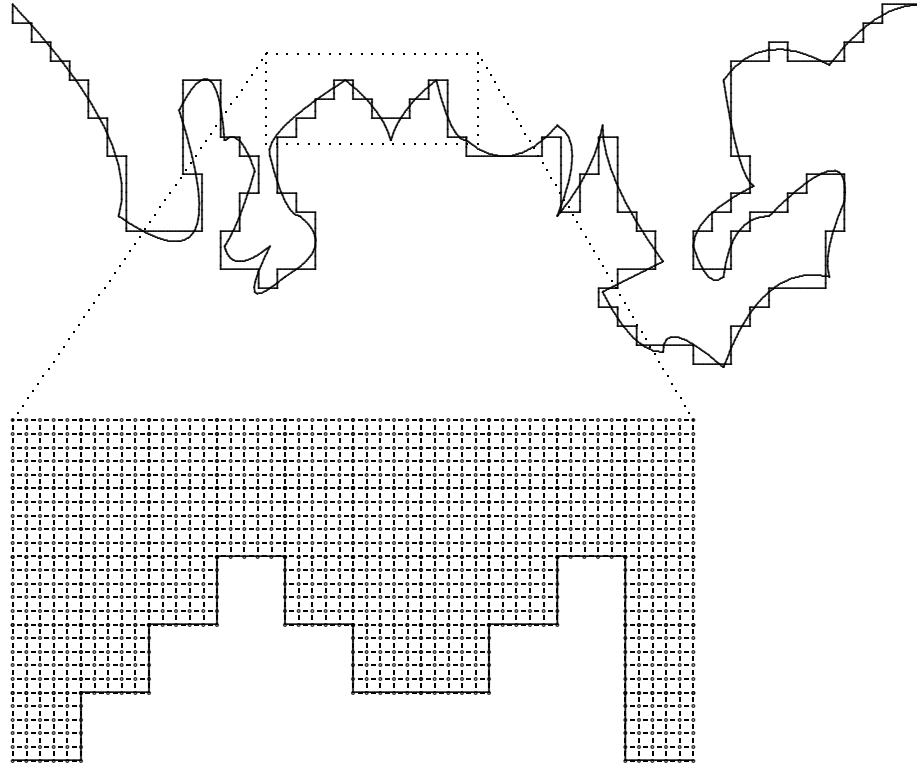


FIG. 2.1 – Premièrement, la surface continue d'origine est remplacée par une surface discrétisée composée de segments horizontaux et verticaux de longueur ℓ (en haut); deuxièmement, le réseau carré est introduit, avec le paramètre $a \ll \ell$ (en bas).

dessous se généralise aisément au cas tridimensionnel qui est le plus intéressant du point de vue pratique. Par défaut, nous utilisons un réseau carré ($d = 2$), cubique ($d = 3$) ou hypercubique ($d > 3$) dont le pas est noté a ($a > 0$). Ce paramètre de réseau a est la plus petite longueur rencontrée dans le problème discrétisé.

La discrétisation comporte trois étapes :

Premièrement, on choisit un segment minimal de longueur ℓ comme élément de base pour construire la surface discrétisée qui doit être composée de segments horizontaux et verticaux (Fig. 2.1). La longueur du segment minimal reste un choix associé à la procédure. D'une part, la longueur ℓ doit être suffisamment petite pour que la surface discrétisée soit raisonnablement proche de la surface d'origine. D'autre part, le nombre total de segments est limité par la puissance de l'ordinateur qui sera utilisé pour le traitement ultérieur de cette surface. Dès que la surface discrétisée est construite, celle d'origine peut être oubliée.

Deuxièmement, nous introduisons le réseau carré dont le paramètre a doit satisfaire l'inégalité forte $a \ll \ell$ (Fig. 2.1). Les nœuds du réseau qui appartiennent aux segments de la surface discrétisée sont nommés *points frontières* ou *sites frontières*.

Troisièmement, le réseau doit être légèrement décalé afin d'éviter des ambiguïtés de connectivité. Nous décrirons la troisième étape dans la sous-section 2.1.3 lorsque le problème de connectivité sera examiné.

2.1.2 Marches aléatoires simples

Cette sous-section est consacrée à l'introduction mathématique des marches aléatoires qui représentent un des outils principaux de notre travail. Nous considérons le cas multidimensionnel dans lequel les marches aléatoires simples se déplacent sur un réseau hypercubique :

$$\mathbb{Z}^d = \underbrace{\mathbb{Z} \otimes \dots \otimes \mathbb{Z}}_{d \text{ fois}}$$

Pour un point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d$ donné, on appelle *marche aléatoire simple* partant du point \mathbf{x} le processus stochastique discret X_t tel que :

$$X_0 = \mathbf{x}, \quad \forall t \in \mathbb{Z}_+ \quad \mathbb{P}\{X_t - X_{t-1} = \mathbf{x}'\} = \begin{cases} (2d)^{-1}, & \text{si } |\mathbf{x}'| = 1, \\ 0, & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.1)$$

$\mathbb{P}\{\mathcal{A}\}$ désigne la probabilité d'un événement \mathcal{A} et $||$ est la norme euclidienne. Il est clair que X_t peut être représenté comme une somme de variables aléatoires :

$$X_t = \mathbf{x} + \chi_1 + \dots + \chi_t \quad (t \in \mathbb{Z}_+)$$

les χ_k étant indépendantes et distribuées selon la loi simple :

$$\forall k \in \mathbb{Z}_+ \quad \mathbb{P}\{\chi_k = \mathbf{x}'\} = \begin{cases} (2d)^{-1}, & \text{si } |\mathbf{x}'| = 1, \\ 0, & \text{sinon} \end{cases}$$

Du point de vue physique, on peut considérer qu'il s'agit d'un marcheur se déplaçant au hasard sur un réseau à partir du point \mathbf{x} . Dans ce cadre, X_t est sa position (aléatoire) au moment t (temps discret).

Pour tout point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d$ et tout ensemble non vide $A \subset \mathbb{Z}^d$, on appelle *temps d'arrêt* pour l'ensemble A la variable aléatoire discrète :

$$\mathbb{T}_A(\mathbf{x}) = \inf \{ t \in \mathbb{Z}_0 : X_t \in A, X_0 = \mathbf{x} \}$$

La variable $\mathbb{T}_A(\mathbf{x})$ désigne le moment où le marcheur aléatoire partant de \mathbf{x} visite l'ensemble A pour la première fois. De nombreux ouvrages sont consacrés à l'étude du temps d'arrêt de divers processus stochastiques [66, 84, 140].

Le temps d'arrêt permet de définir une des notions centrales de notre travail, celle de *distribution de probabilités de premier contact*. Si l'on considère la marche aléatoire partant du point \mathbf{x} , la variable aléatoire $\mathbb{T}_A(\mathbf{x})$ donne le moment du premier contact avec l'ensemble A , tandis que la variable aléatoire $X_{\mathbb{T}_A(\mathbf{x})}$ donne la position de ce premier contact. On peut définir la probabilité que le premier contact se produise en un point donné \mathbf{x}' de l'ensemble A :

$$P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \mathbb{P}\{X_{\mathbb{T}_A(\mathbf{x})} = \mathbf{x}'\}, \quad \mathbf{x}' \in A$$

C'est la distribution de probabilités de premier contact avec les points de l'ensemble A .

Pour un point $\mathbf{x}' \in A$ donné, nous allons étudier $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ comme une fonction du point de départ \mathbf{x} . Evidemment, si le point de départ \mathbf{x} appartient à l'ensemble A , le temps d'arrêt est égal à 0 ce qui implique $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}$ où $\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}$ est le symbole de

Kronecker. Supposons maintenant que $\mathbf{x} \notin A$. Par conséquent, le marcheur aléatoire peut faire au moins un «pas» dans une direction dont le choix est uniforme. On peut donc appliquer la formule de Bayes [34] :

$$P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \sum_{\mathbf{x}_1 : |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|=1} \mathbb{P}\{ X_{T_A(\mathbf{x})} = \mathbf{x}' \mid X_1 = \mathbf{x}_1 \} \mathbb{P}\{ X_1 = \mathbf{x}_1 \}$$

où l'on somme sur toutes les positions possibles \mathbf{x}_1 du premier pas. Le premier facteur est la probabilité conventionnelle (à condition que le premier pas d'un marcheur aléatoire se fasse dans la direction $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}$), le deuxième facteur est la probabilité $(2d)^{-1}$ de choisir la direction $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}$.

Grâce à la loi (2.1), la marche aléatoire simple X_t considérée au moment t n'a pas de mémoire de ce qui se passait antérieurement (propriétés de Markov). Par conséquent :

$$\mathbb{P}\{ X_{T_A(\mathbf{x})} = \mathbf{x}' \mid X_1 = \mathbf{x}_1 \} = \mathbb{P}\{ X_{T_A(\mathbf{x}_1)} = \mathbf{x}' \} = P_A(\mathbf{x}_1 ; \mathbf{x}')$$

(ceci reflète également que le temps d'arrêt est une martingale [84, 115]). On obtient donc la relation simple :

$$P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \frac{1}{2d} \sum_{\mathbf{x}_1 : |\mathbf{x}-\mathbf{x}_1|=1} P_A(\mathbf{x}_1 ; \mathbf{x}')$$

Si l'on introduit¹ l'opérateur de Laplace discret comme un opérateur linéaire agissant sur une fonction $u : \mathbb{Z}^d \rightarrow \mathbb{R}$

$$\Delta u(\mathbf{x}) = \sum_{\substack{\mathbf{x}' \in \mathbb{Z}^d : \\ |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|=1}} [u(\mathbf{x}') - u(\mathbf{x})] \quad (2.2)$$

on peut réécrire la relation précédente comme :

$$\Delta P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \notin A)$$

(avec $\mathbf{x}' \in A$ fixé). On en conclut que la distribution de probabilités de premier contact $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ résout le problème de Dirichlet suivant (avec \mathbf{x}' fixé) :

$$\Delta P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \notin A), \quad P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x} \in A) \quad (2.3)$$

Ce résultat mathématique crée une base solide pour développer une méthode efficace afin de calculer la distribution $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$. Il est facile de démontrer que la distribution $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ satisfait la condition de normalisation pour n'importe quel point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d$:

$$\sum_{\mathbf{x}' \in A} P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 1 \quad (2.4)$$

Notons que la distribution $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ n'est pas symétrique vis-à-vis de la permutation de \mathbf{x} et \mathbf{x}' , parce que $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d$, mais que $\mathbf{x}' \in A$.

Les relations ci-dessus sont valables pour n'importe quel ensemble non vide A . Considérons encore la distribution de probabilités de premier contact $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ et imaginons que

¹Il faut faire attention au fait que, dans la définition (2.2), le facteur $(2d)^{-1}$ a été ôté pour des raisons de lisibilité.

A est une boule. Il est clair que le centre de A n'est pas accessible depuis un point extérieur (qui n'appartient pas à A). En effet, dès que le marcheur atteint la frontière d'une boule, le processus s'arrête là, c'est-à-dire que le marcheur aléatoire est absorbé sur la frontière. De plus, si le marcheur aléatoire part du centre, il est absorbé immédiatement. On voit alors que, pour le centre d'une boule (et pour tous les points intérieurs, «cachés» par la frontière), les probabilités sont bien définies, mais sont triviales. Il est donc utile de considérer seulement la frontière de l'ensemble A .

Soit $\Omega \subset \mathbb{Z}^d$ un domaine (borné ou non borné). L'ensemble

$$\partial\Omega = \{ \mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d \setminus \Omega : \exists \mathbf{x}' \in \Omega : |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = 1 \}$$

s'appelle *frontière (discrète)* de Ω . Prenant $A = \partial\Omega$, on définit la distribution de probabilités de premier contact de la même manière :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \mathbb{P}\{ X_{\mathbb{T}_{\partial\Omega}(\mathbf{x})} = \mathbf{x}' \} \quad (2.5)$$

avec le temps d'arrêt :

$$\mathbb{T}_{\partial\Omega}(\mathbf{x}) = \inf \{ t \in \mathbb{Z}_0 : X_t \in \partial\Omega, X_0 = \mathbf{x} \} \quad (2.6)$$

Comme ci-dessus, cette distribution satisfait les conditions suivantes :

$$\Delta P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \in \Omega, \mathbf{x}' \in \partial\Omega), \quad P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x}, \mathbf{x}' \in \partial\Omega) \quad (2.7)$$

Notons que les points dans le complément de $\Omega \cup \partial\Omega$ (s'ils existent) ne sont pas accessibles depuis Ω , c'est pourquoi ils ne nous intéressent pas.

2.1.3 Opérateur d'auto-transport brownien

La distribution de probabilités de premier contact permet de construire l'opérateur d'auto-transport brownien Q . Considérons un domaine $\Omega \subset \mathbb{Z}^d$ de frontière $\partial\Omega$. Le réseau \mathbb{Z}^d étant un ensemble dénombrable, on peut numéroter tous les points de la frontière $\partial\Omega$ (notons les \mathbf{x}_k). Pour toute paire de sites frontières $(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k)$, on peut définir la probabilité d'aller directement du site j au site k par une marche aléatoire simple, en utilisant la distribution $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$. Cependant, on ne peut pas poser simplement $Q_{j,k} = P_{\partial\Omega}(\mathbf{x}_j ; \mathbf{x}_k)$ car \mathbf{x}_j appartient à $\partial\Omega$ et, par conséquent, $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x}_j ; \mathbf{x}_k) = \delta_{j,k}$. C'est un résultat trivial qui montre que les marches aléatoires simples ne peuvent pas «quitter» la frontière. Pour contourner cette difficulté, on utilise la probabilité $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ en partant d'un point qui se situe à une maille du point frontière initial.

Considérons maintenant le premier pas «manuel». Pour chaque point frontière \mathbf{x} , on introduit sa *connectivité au réseau* $q(\mathbf{x})$ qui est le nombre de ses proches voisins :

$$q(\mathbf{x}) = \text{Card}\{ \mathbf{x}' \in \mathbb{Z}^d : |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = 1 \}$$

Trois situations sont possibles : le site frontière j possède 0, 1 ou plusieurs voisins (Fig. 2.2a). Dans le premier cas, il n'y a aucune possibilité ni de quitter ce site, ni d'arriver à ce site. Etant donné qu'il ne joue aucun rôle dans le transport des particules, il est inutile de le considérer. Dans la suite, nous allons supprimer de tels sites. Ensuite, si $q(\mathbf{x}_j) = 1$, le marcheur n'a qu'une seule possibilité d'aller du site \mathbf{x}_j vers son unique voisin noté $\hat{\mathbf{x}}_j$.

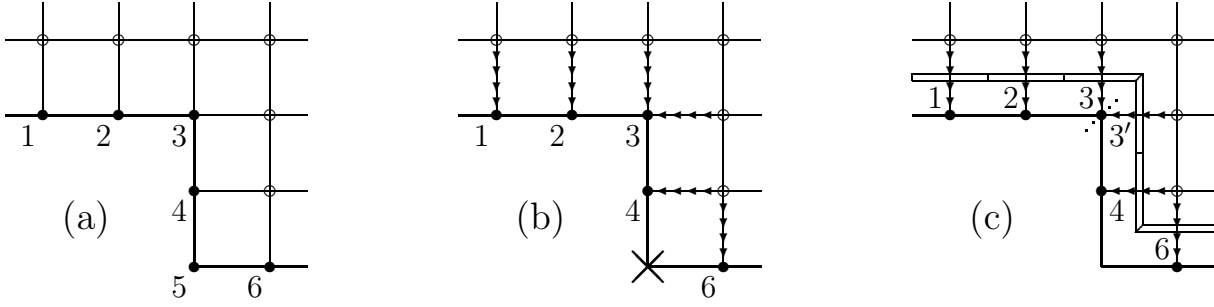


FIG. 2.2 – Fragment d'une frontière discrète : (a) les points frontières numérotés de 1 à 6 possèdent soit 0 voisin (point 5), soit 1 voisin (points 1, 2, 4, 6), soit 2 voisins (point 3) ; (b) flux de particules à travers les points frontières (le point 5 est supprimé) ; (c) surface légèrement décalée justifiant le remplacement du point 3 à deux voisins par deux points (3 et 3') à un seul voisin.

(avec un chapeau). Dans ce cas, la probabilité d'aller du site \mathbf{x}_j vers le site \mathbf{x}_k est égale à $P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}_k)$, c'est-à-dire que :

$$Q_{j,k} = P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}_k) \quad (2.8)$$

Enfin, si $q(\mathbf{x}_j) > 1$, le marcheur aléatoire peut choisir un site parmi ses $q(\mathbf{x}_j)$ voisins. En supposant le choix aléatoire uniforme, on peut définir :

$$Q_{j,k} = \frac{1}{q(\mathbf{x}_j)} \sum_{\mathbf{x} \in \Omega : |\mathbf{x} - \mathbf{x}_j| = 1} P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}_k) \quad (2.9)$$

Cette définition semble être tout à fait raisonnable. En effet, le marcheur fait le premier pas vers un de ses voisins avec la probabilité $1/q(\mathbf{x}_j)$, ensuite il marche de façon aléatoire jusqu'au premier contact avec la frontière.

Cette définition n'est cependant pas satisfaisante. En effet, l'analyse détaillée des distributions $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ conduit à la relation $q(\mathbf{x}_j)Q_{j,k} = q(\mathbf{x}_k)Q_{k,j}$ (voir annexe C.6). Par conséquent, la symétrie de l'opérateur Q est brisée dès qu'il existe une paire de sites frontières j et k pour lesquels $q(\mathbf{x}_j) \neq q(\mathbf{x}_k)$. Il est facile de démontrer que la seule surface pour laquelle l'égalité $q(\mathbf{x}_j) = q(\mathbf{x}_k)$ est toujours satisfaite, est une surface plane. La symétrie de l'opérateur d'auto-transport brownien jouant un rôle important pour l'analyse spectrale ultérieure, on ne peut pas se satisfaire de cette situation. Notons qu'une légère modification de la définition (2.9) ne résout pas le problème. Par exemple, si l'on supprime le facteur $1/q(\mathbf{x}_j)$, on sauvegarde la symétrie ($Q_{j,k} = Q_{k,j}$), mais en même temps on détruit la normalisation. En effet, la normalisation (2.4) des probabilités de premier contact implique la normalisation de la matrice $Q_{j,k}$. Si l'on supprime le facteur $1/q(\mathbf{x}_j)$, la normalisation devient $\sum_k Q_{j,k} = q(\mathbf{x}_j)$ ce qui n'a pas de sens probabiliste pour $q(\mathbf{x}_j) > 1$.

On peut résoudre cette difficulté en remplaçant tout point frontière qui possède plus d'un seul voisin par plusieurs points frontières à un seul voisin situés à la même position. On a bien maintenant $q(\mathbf{x}_j) = 1$. Il faut cependant apporter une justification raisonnable à cette procédure car, a priori, on peut trouver illégitime de traiter séparément plusieurs points situés à la même position. Si nous réussissons à le faire, nous disposerons d'un outil mathématique pour construire l'opérateur d'auto-transport brownien.

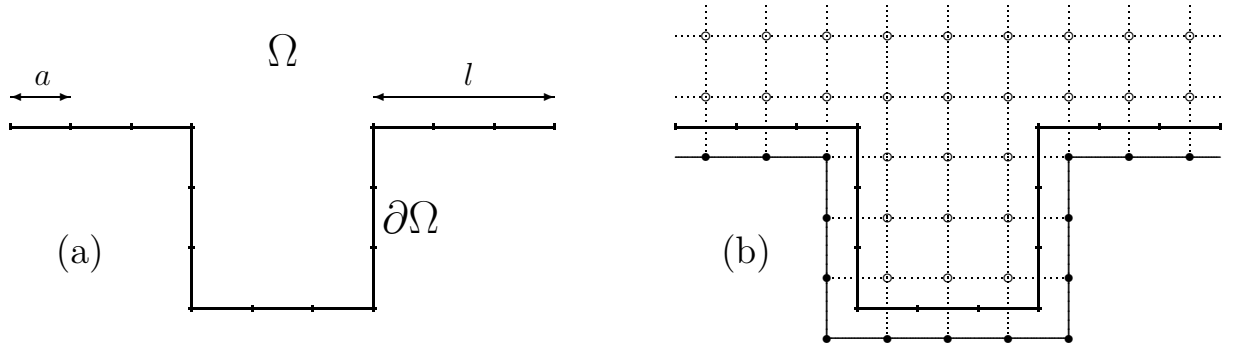


FIG. 2.3 – Troisième étape de discrétisation : (a) une surface discrète $\partial\Omega$ composée de segments horizontaux et verticaux de longueur ℓ qui sont divisés en sous-segments de longueur a ; (b) la surface de réseau (ligne fine) avec le réseau sous-jacent qui discrétise le volume du domaine Ω .

Dans le cadre de la description discrète, il est couramment admis que les particules arrivent sur la frontière à travers des points frontières qui sont connectés aux points du réseau (Fig. 2.2b). Maintenant, on peut imaginer une surface légèrement décalée (Fig. 2.2c). Le même lien entre un point frontière et son proche voisin peut servir pour amener des particules soit vers la surface d'origine (flux passant à travers le point frontière), soit vers la nouvelle surface (flux passant à travers le segment correspondant de la frontière). L'avantage de cette surface légèrement décalée est qu'il faut compter des liens au lieu de compter des sites frontières. En particulier, cette approche justifie complètement le remplacement d'un point à multiple voisins par plusieurs points à un seul voisin. En effet, chaque nouveau point est connecté à son voisin par un lien qui croise un seul segment de la surface légèrement décalée. En même temps, on peut utiliser toute l'analyse ci-dessus concernant les probabilités de premier contact sans aucune modification.

Notons que la surface légèrement décalée n'est pas identique à celle d'origine. Si l'on veut construire l'opérateur d'auto-transport brownien pour une surface donnée, il faut poursuivre la troisième étape de discrétisation. Plus précisément, pour une surface discrète donnée, on introduit une autre surface discrète, dite *surface de réseau*, par les règles suivantes. Pour chaque sous-segment de longueur a , on place en son milieu un segment perpendiculaire de longueur $a/2$ orienté vers l'extérieur du domaine Ω . L'extrémité de ce segment définit un point frontière. L'union de ces points définit la surface de réseau pour laquelle il est facile d'introduire le réseau sous-jacent qui discrétise le volume du domaine Ω (Fig. 2.3).

2.1.4 Notion de source

La construction de l'opérateur d'auto-transport brownien a été réalisée ci-dessus dans l'hypothèse implicite de l'absence d'une source de particules. Plus précisément, la distribution de probabilités de premier contact $P_A(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ correspond à une situation où des particules commencent leur mouvement au point \mathbf{x} . Cependant, certains problèmes nécessitent d'avoir une source étendue. Dans cette sous-section, nous allons légèrement généraliser l'analyse précédente pour que l'on puisse traiter la présence d'une source quelconque.

Considérons deux ensembles non vides disjoints $A, B \subset \mathbb{Z}^d$ qui peuvent représenter

l'interface en question et la source. Un marcheur aléatoire partant d'un point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d$ peut arriver pour la première fois soit sur A , soit sur B . On définit donc deux temps d'arrêt : $\mathbb{T}_A(\mathbf{x})$ (sur l'interface) et $\mathbb{T}_B(\mathbf{x})$ (sur la source). On cherche la probabilité de premier contact avec l'interface, sans avoir touché la source. Cette condition s'écrit sous la forme $\mathbb{T}_A(\mathbf{x}) < \mathbb{T}_B(\mathbf{x})$. La probabilité de premier contact $P_{A,B}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ se définit donc comme :

$$P_{A,B}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \mathbb{P}\{ X_{\mathbb{T}_A(\mathbf{x})=\mathbf{x}'} : \mathbb{T}_A(\mathbf{x}) < \mathbb{T}_B(\mathbf{x}) \} \quad (2.10)$$

On démontre de façon similaire que cette probabilité satisfait les conditions suivantes pour chaque $\mathbf{x}' \in A$:

$$\Delta P_{A,B}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \notin (A \cup B)), \quad \begin{aligned} P_{A,B}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') &= \delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}'} & (\mathbf{x} \in A), \\ P_{A,B}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') &= 0 & (\mathbf{x} \in B) \end{aligned}$$

Notons que la définition (2.10) s'applique pour n'importe quels ensembles non vides disjoints A et B . Cependant, les points *intérieurs* de ces ensembles ne jouent aucun rôle. On peut donc restreindre la définition à un seul domaine Ω dont la frontière $\partial\Omega$ comporte deux ensembles disjoints $\partial\Omega_1$ et $\partial\Omega_2$ (l'interface et la source). Prenant donc $A = \partial\Omega_1$ et $B = \partial\Omega_2$, on obtient que la probabilité de premier contact résout le problème de Dirichlet suivant (pour $\mathbf{x}' \in \partial\Omega_1$ fixé) :

$$\Delta P_{\partial\Omega_1, \partial\Omega_2}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \in \Omega), \quad \begin{aligned} P_{\partial\Omega_1, \partial\Omega_2}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') &= \delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}'} & (\mathbf{x} \in \partial\Omega_1), \\ P_{\partial\Omega_1, \partial\Omega_2}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') &= 0 & (\mathbf{x} \in \partial\Omega_2) \end{aligned}$$

Notons que la condition aux limites sur la source $\partial\Omega_2$ peut être représentée aussi comme $P_{\partial\Omega_1, \partial\Omega_2}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}'}$ avec $\mathbf{x} \in \partial\Omega_2$ car $\mathbf{x}' \in \partial\Omega_1$. Autrement dit, la séparation de la frontière $\partial\Omega$ en deux parties consiste à se limiter aux points \mathbf{x}' appartenant à une partie de la frontière (l'interface).

En utilisant la distribution de probabilités de premier contact $P_{\partial\Omega_1, \partial\Omega_2}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$, on définit l'opérateur d'auto-transport brownien Q par la matrice $Q_{j,k}$ telle que :

$$Q_{j,k} = P_{\partial\Omega_1, \partial\Omega_2}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}_k)$$

où le point de départ $\hat{\mathbf{x}}_j$ est le plus proche voisin du point frontière \mathbf{x}_j . Il faut se souvenir que tous les points frontières n'ont qu'un seul proche voisin (voir la sous-section précédente). Sous cette condition, l'opérateur Q est symétrique (voir annexe C.6). En même temps, la présence de la source détruit la condition de normalisation : certaines marches aléatoires partant de l'interface arrivent d'abord à la source. On peut donc introduire la probabilité $p_{0,j}$ d'atteindre la source d'un point frontière \mathbf{x}_j :

$$p_{0,j} = 1 - \sum_k Q_{j,k}$$

Il est utile de représenter l'ensemble de ces probabilités $p_{0,j}$ comme un vecteur \mathbf{P}_0 dont les composantes $(\mathbf{P}_0)_j$ sont égales à $p_{0,j}$. La normalisation précédente s'écrit donc comme :

$$\mathbf{P}_0 = (I - Q)\mathbf{1}$$

où I désigne l'opérateur d'identité, $\mathbf{1}$ est le vecteur dont les composantes sont égales à 1,

$\mathbf{1} = (1, 1, 1, \dots, 1)^T$. Grâce à la réversibilité des marches aléatoires, la probabilité d'atteindre la source d'un point frontière est égale à la probabilité d'atteindre ce point frontière depuis la source. Le vecteur \mathbf{P}_0 est donc proportionnel à la distribution des courants d'arrivée sur l'interface de la source (distribution de courant primaire en électrochimie).

2.2 Construction de l'opérateur

Nous avons montré que l'opérateur d'auto-transport brownien peut être construit à l'aide de la distribution de probabilités de premier contact $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$, solution du problème de Dirichlet (2.7). Cette section est consacrée aux méthodes numériques permettant de trouver les probabilités de premier contact pour une interface discrète donnée.

2.2.1 Méthode de Monte Carlo

Il semble immédiat de faire appel à des simulations de Monte Carlo. En effet, pour chaque point $\mathbf{x} \in \Omega$, un marcheur aléatoire part de \mathbf{x} et se déplace sur le réseau \mathbb{Z}^d . Dès qu'il atteint la frontière $\partial\Omega$ en un point \mathbf{x}' , un compteur $n(\mathbf{x}')$ s'incrémente d'une unité. En répétant cette procédure M fois, on obtient les fréquences $n(\mathbf{x}')/M$ d'arrivée sur la frontière. À la limite $M \rightarrow \infty$, ces fréquences tendent vers les probabilités de premier contact $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$.

Cependant, cette méthode simple n'est pas efficace à cause de plusieurs difficultés :

1. Le nombre M de marches aléatoires nécessaire pour obtenir la distribution $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ avec une bonne précision est très important ;
2. L'erreur $|P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') - n(\mathbf{x}')/M|$ se comporte de manière stochastique et est complexe à contrôler. De façon générale, elle décroît comme $M^{-1/2}$ en raison du théorème de la limite centrale [34].
3. Tous les calculs doivent être effectués pour chaque point $\mathbf{x} \in \Omega$;
4. Si la probabilité $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ est assez petite (par exemple, de l'ordre 10^{-10}), elle est en pratique inaccessible par la méthode de Monte Carlo ;
5. Pour un domaine $\Omega \subset \mathbb{Z}^d$ non borné avec $d \geq 3$, la probabilité qu'un marcheur aléatoire parte à l'infini est non nulle. Autrement dit, il existe des trajectoires qui partent à l'infini et n'atteignent jamais la frontière. Du point de vue pratique, il faut mettre des barrières artificielles pour arrêter de telles trajectoires. Bien entendu, cette procédure modifie la distribution $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$;
6. Pour un domaine Ω dont la frontière $\partial\Omega$ est non bornée, cette méthode ne permet pas de déterminer la distribution $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ pour tous les points $\mathbf{x}' \in \partial\Omega$ (car il y a une infinité de tels points).

Des modifications de la méthode de Monte Carlo permettent d'augmenter l'efficacité de calcul. En particulier, la méthode, dite *des marches aléatoires rapides*, a été utilisée pour l'étude de la mesure harmonique (voir chapitre 6). Cependant, cette étude ne requiert pas une bonne précision, alors que la détermination des propriétés spectrales de l'opérateur d'auto-transport brownien nécessite un calcul de très bonne précision. Une méthode stochastique de type Monte Carlo n'est donc pas applicable à ce problème.

2.2.2 Méthode des éléments frontières

Le principal outil numérique dans notre travail est *la méthode des éléments frontières* qui est basée sur la théorie du potentiel. Ses principes étant utilisés dans plusieurs études, nous allons les introduire de façon plus détaillée. L'explication ne présentant pas de grande différence entre le cas continu et le cas discret, nous allons, pour des raisons de simplicité, nous intéresser au cas discret.

Considérons un problème de Dirichlet dans un domaine $\Omega \subset \mathbb{Z}^d$:

$$\Delta u(\mathbf{x}) = 0 \quad (\mathbf{x} \in \Omega), \quad u(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) \quad (\mathbf{x} \in \partial\Omega) \quad (2.11)$$

avec une fonction donnée $f(\mathbf{x})$ sur la frontière $\partial\Omega$. Supposons que l'on sache résoudre le problème de Dirichlet particulier dans un domaine plus simple Ω_0 (par exemple, l'espace entier ou encore le demi-espace) :

$$\Delta g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x} \in \Omega_0), \quad g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \in \partial\Omega_0) \quad (2.12)$$

avec un point $\mathbf{x}' \in \Omega_0$ donné. La solution de ce problème $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ s'appelle *fonction de Green* ou *potentiel* du domaine Ω_0 . Supposons que notre domaine complexe Ω soit contenu dans Ω_0 . Considérons la combinaison linéaire suivante :

$$u(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x}' \in \partial\Omega} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \mu(\mathbf{x}')$$

avec des coefficients inconnus $\mu(\mathbf{x}')$. Dans le domaine Ω , la fonction $u(\mathbf{x})$ est solution de l'équation de Laplace car combinaison linéaire des fonctions harmoniques $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. En effet, on somme par rapport aux points \mathbf{x}' qui se trouvent sur la frontière $\partial\Omega$ tandis qu'un point \mathbf{x} est pris dans le domaine Ω . Pour que $u(\mathbf{x})$ soit la solution du problème de Dirichlet (2.11), il reste à satisfaire la condition aux limites :

$$u(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x}' \in \partial\Omega} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \mu(\mathbf{x}') = f(\mathbf{x}) \quad (\mathbf{x} \in \partial\Omega) \quad (2.13)$$

Cette condition forme un système d'équations linéaires pour les coefficients $\mu(\mathbf{x}')$ (dans le cas continu, c'est l'équation intégrale pour la fonction inconnue $\mu(\mathbf{x}')$). Sauf dans des cas particuliers de dégénérescence, ce système possède une solution unique. La donnée des coefficients $\mu(\mathbf{x}')$ permet de résoudre alors le problème d'origine (2.11). En résumé, on réduit le problème de Dirichlet (2.11) aux deux problèmes suivants :

- trouver le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ dans un domaine simple Ω_0 qui contient le domaine Ω auquel l'on s'intéresse ;
- résoudre le système d'équations linéaires (2.13).

Pour un domaine Ω arbitraire, les deux problèmes ci-dessus sont compliqués et, en principe, de la même complexité que le problème d'origine. Cependant, pour certaines classes de domaines, il est possible de trouver un domaine Ω_0 pour lequel le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ se calcule de façon explicite. Nous allons indiquer quelques cas particuliers qui nous intéressent :

1. Domaines bornés

Un domaine Ω est dit *borné* s'il existe une boule de rayon r , $B_r = \{ \mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d : |\mathbf{x}| \leq r \}$

r }, qui le contient. Dans ce cas, un problème à condition aux limites s'appelle *intérieur* et représente normalement le cas le plus simple (surtout pour un problème discret). Les ensembles Ω et $\partial\Omega$ contiennent alors des nombres finis de points. En particulier, les marches aléatoires dans ce domaine représentent un processus stochastique à nombre fini d'états. Le problème de Dirichlet (2.11) lui-même représente un système fini d'équations linéaires : l'équation de Laplace pour chaque point $\mathbf{x} \in \Omega$ et la condition aux limites pour chaque point $\mathbf{x} \in \partial\Omega$. Bien entendu, il est possible de résoudre ce système directement, sans appliquer la méthode des éléments frontières². On peut aussi mentionner la méthode de relaxation (voir annexe A.6).

2. Compléments de domaines bornés

Si $\Omega' \subset \mathbb{Z}^d$ est un domaine borné, le complément $\Omega = \mathbb{Z}^d \setminus \Omega'$ est un domaine non borné. Un problème à condition aux limites posé dans ce domaine s'appelle *extérieur*. Evidemment, ce domaine Ω contient une infinité de points, mais sa frontière $\partial\Omega$ possède un nombre fini de points car $\partial\Omega$ est contenue dans le domaine borné Ω' .

Dans ce cas, la méthode directe ne s'applique pas : l'équation de Laplace doit être satisfaite pour une infinité de points. Au contraire, la méthode des éléments frontières marche aussi bien que pour le cas précédent.

3. Domaines à frontière à support compact

Un domaine $\Omega \subset \mathbb{Z}^d$ s'appelle *domaine à frontière à support compact* s'il existe un nombre réel $r > 0$ tel que :

$$\Omega \setminus B_r = \mathbb{Z}_+^d \setminus B_r \quad (2.14)$$

De façon qualitative, c'est un domaine qui coïncide avec le demi-réseau supérieur $\mathbb{Z}_+^d = \{ \mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d : x_d > 0 \}$ à l'exception d'un nombre fini de points (voir figure 2.4).

À première vue, ces domaines sont assez spécifiques et particuliers, mais ce n'est pas le cas. Si l'on sait résoudre le problème (2.11) pour ces domaines, on obtient immédiatement la solution de ce problème dans, par exemple, un domaine borné ou une bande infinie.

Dans la suite de cette section, nous allons considérer les domaines dont la frontière est à support compact. Il est facile de voir que ce type de domaines permet de modéliser la plupart des interfaces auxquelles l'on s'intéresse. Les calculs de l'opérateur d'auto-transport brownien ont été effectués en utilisant les résultats ci-dessous.

2.2.3 Distribution de probabilités de premier contact

Comme l'on s'intéresse à la distribution de probabilités de premier contact, on peut utiliser la forme particulière (2.7) de la condition aux limites.

²Néanmoins, la solution directe peut être plus complexe, surtout dans le cas $d = 2$. En effet, le nombre d'équations à résoudre est égal soit au nombre N_Ω de points $\mathbf{x} \in \Omega$ pour le calcul direct, soit au nombre $N_{\partial\Omega}$ de points frontières $\mathbf{x} \in \partial\Omega$ pour la méthode des éléments frontières. Ces deux nombres varient avec la dimension caractéristique L du domaine : $N_\Omega \sim L^d$ et $N_{\partial\Omega} \sim L^{d-1}$. Dans le cas $d = 2$, cette différence est importante. Elle est encore plus importante dans un cas extrême $d = 1$ (un intervalle) : $N_{\partial\Omega} = 2$ tandis que $N_\Omega \sim L$ peut être arbitrairement grand. En même temps, il faut dire que les équations (2.13) conduisent à une matrice $G_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} = g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ *pleine et complexe* tandis que la matrice représentant l'équation de Laplace est quasi vide.

Rappelons la formule de Green [116] qui s'applique à toute paire de fonctions deux fois différentiables dans un domaine borné $\Omega \subset \mathbb{R}^d$:

$$\int_{\Omega} (u\Delta v - v\Delta u) dV = \int_{\partial\Omega} \left(u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right) dS \quad (2.15)$$

Il existe une formule similaire dans le cas discret pour un domaine borné $\Omega \subset \mathbb{Z}^d$:

$$\sum_{\mathbf{y} \in \Omega} (u\Delta v - v\Delta u) = \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} \left(u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right) \quad (2.16)$$

où la *dérivée normale discrète* se définit à un point frontière $\mathbf{x} \in \partial\Omega$ pour une fonction $u : \mathbb{Z}^d \rightarrow \mathbb{R}$ comme :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_{\mathbf{x} \in \partial\Omega} = u(\mathbf{x}) - u(\hat{\mathbf{x}}) \quad (2.17)$$

$\hat{\mathbf{x}}$ désignant toujours le voisin de \mathbf{x} contenu dans Ω . Nous rappelons que, par convention, chaque point frontière ne possède qu'un seul voisin dans Ω (voir sous-section 2.1.3). En supposant que Ω est contenu dans un domaine Ω_0 pour lequel le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est connu, on substitue deux fonctions particulières $u(\mathbf{y}) = P_{\partial\Omega}(\mathbf{y} ; \mathbf{x}')$ et $v(\mathbf{y}) = g_0(\mathbf{y}, \mathbf{x})$ dans la formule de Green discrète, avec $\mathbf{x} \in \Omega$ et $\mathbf{x}' \in \partial\Omega$, ce qui conduit à :

$$-P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} \left(P_{\partial\Omega}(\mathbf{y} ; \mathbf{x}') \frac{\partial g_0(\mathbf{y}, \mathbf{x})}{\partial n_y} - g_0(\mathbf{y}, \mathbf{x}) \frac{\partial P_{\partial\Omega}(\mathbf{y} ; \mathbf{x}')}{\partial n_y} \right)$$

La condition aux limites :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x} \in \partial\Omega) \quad (2.18)$$

réduit la première somme. La substitution de la dérivée normale discrète définie par (2.17) implique :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \left(g_0(\hat{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) - g_0(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \right) - \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} g_0(\mathbf{y}, \mathbf{x}) \left(P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}') - P_{\partial\Omega}(\mathbf{y} ; \mathbf{x}') \right)$$

En utilisant la symétrie du potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ et la condition aux limites (2.18), on trouve que la distribution de probabilités de premier contact satisfait la relation suivante :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = g_0(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}') - \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}') \quad (\mathbf{x} \in \Omega, \mathbf{x}' \in \partial\Omega) \quad (2.19)$$

Il faut souligner que cette relation n'est plus valable si $\mathbf{x} \notin \Omega$. Si l'on prend $\mathbf{x} \in \partial\Omega$, la partie gauche de la formule de Green discrète est égale à 0, d'où l'on trouve la relation supplémentaire :

$$0 = g_0(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}') - \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}') \quad (\mathbf{x} \in \partial\Omega, \mathbf{x}' \in \partial\Omega) \quad (2.20)$$

Si le nombre \mathcal{J} de points frontières $\mathbf{x} \in \partial\Omega$ est fini, on a \mathcal{J} relations linéaires pour \mathcal{J}

coefficients inconnus $P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}')$ (pour chaque $\mathbf{y} \in \partial\Omega$ avec $\mathbf{x}' \in \partial\Omega$ fixé). Comme l'on cherche ces coefficients pour tous les points $\mathbf{x}' \in \partial\Omega$, on a finalement $\mathcal{J} \times \mathcal{J}$ équations linéaires pour $\mathcal{J} \times \mathcal{J}$ inconnues. Une fois celles-ci résolues, on peut calculer la distribution de probabilités de premier contact en utilisant la relation (2.19). Notons que les coefficients $P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}')$ ne sont rien d'autres que les éléments de la matrice $Q_{j,k}$ représentant l'opérateur d'auto-transport brownien. Nous avons bien donc mis en évidence un moyen de calculer cet opérateur.

Au lieu d'utiliser les conditions (2.20), on peut considérer la relation (2.19) prise aux points $\hat{\mathbf{x}}$ pour $\mathbf{x} \in \partial\Omega$:

$$P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}} ; \mathbf{x}') = g_0(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') - \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} g_0(\hat{\mathbf{x}}, \mathbf{y}) P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}') \quad (2.21)$$

Comme précédemment, on trouve $\mathcal{J} \times \mathcal{J}$ équations linéaires pour $\mathcal{J} \times \mathcal{J}$ inconnues. Les conditions (2.21) sont équivalentes à (2.20). Cependant, ces dernières sont plus stables du point de vue du calcul numérique.

Notons que l'on peut combiner l'expression (2.19) pour la distribution de probabilités de premier contact dans le volume Ω avec la condition aux limites (2.18) sur la frontière $\partial\Omega$ par la relation suivante :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} + g_0(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}') - \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}') \quad (2.22)$$

Si $\mathbf{x} \in \Omega$, la fonction $\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}$ est égale à 0 pour tout point frontière \mathbf{x}' et l'on retrouve la relation (2.19). Si $\mathbf{x} \in \partial\Omega$, les relations (2.20) impliquent la condition aux limites (2.18).

2.2.4 Potentiel du demi-réseau

La méthode des éléments frontières réclame d'abord de trouver un domaine Ω_0 pour lequel l'on est capable de calculer le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ de manière explicite. Le demi-réseau

$$\mathbb{Z}_+^d = \{(x_1, \dots, x_d) \in \mathbb{Z}^d : x_d > 0\}$$

est un très bon candidat. Dans l'annexe B.3, nous donnons la distribution de probabilités de premier contact $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ pour le demi-réseau \mathbb{Z}_+^d :

$$H_d(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, 0) = \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta_1 \dots d\theta_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} (x_k - x'_k) \theta_k \right] \varphi_d^{|x_d|}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) \quad (2.23)$$

avec

$$\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = \left(d - \sum_{i=1}^{d-1} \cos \theta_i \right) - \sqrt{\left(d - \sum_{i=1}^{d-1} \cos \theta_i \right)^2 - 1} \quad (2.24)$$

Par définition, le deuxième argument \mathbf{x}' de la fonction $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ appartient à la frontière du demi-réseau \mathbb{Z}_+^d :

$$\partial\mathbb{Z}_+^d = \{(x_1, \dots, x_d) \in \mathbb{Z}^d : x_d = 0\}$$

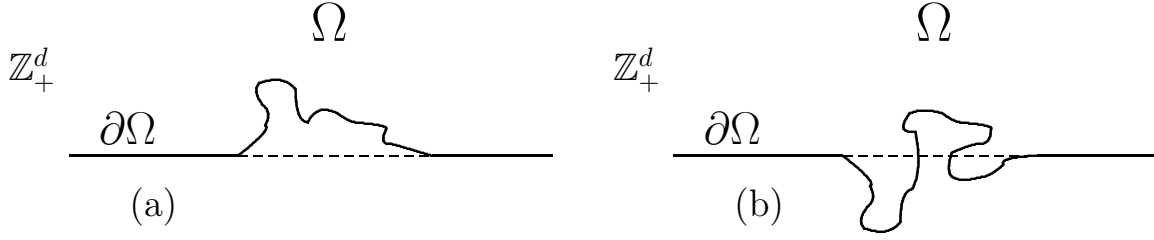


FIG. 2.4 – Domaines à frontière à support compact : (a) tout le domaine Ω est contenu dans le demi-réseau $\Omega_0 = \mathbb{Z}_+^d$; (b) une partie du domaine Ω n'est pas contenue dans \mathbb{Z}_+^d .

La fonction $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est la solution du problème de Dirichlet (2.7), c'est-à-dire qu'elle satisfait les conditions suivantes pour $\mathbf{x}' \in \partial\mathbb{Z}_+^d$:

$$\Delta H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \in \mathbb{Z}_+^d), \quad H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x} \in \partial\mathbb{Z}_+^d) \quad (2.25)$$

Prenant deux points arbitraires $\mathbf{x}, \mathbf{x}' \in \mathbb{Z}^d$, on définit le potentiel comme :

- si $x_d \cdot x'_d > 0$, on a :

$$g_0(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_d) = \sum_{j=1}^{\min\{|x_d|, |x'_d|\}} H_d(x_1, \dots, x_{d-1}, |x_d - x'_d| + 2j - 1 ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, 0) \quad (2.26)$$

- si $x_d \cdot x'_d \leq 0$, on a :

$$g_0(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_d) = 0 \quad (2.27)$$

Dans l'annexe C.4, nous vérifions que $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ satisfait les conditions (2.12) ce qui confirme que $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est vraiment le potentiel du demi-réseau \mathbb{Z}_+^d . Notons que la définition est symétrique par rapport à la réflexion autour de l'hyperplan $\partial\mathbb{Z}_+^d$: l'échange $x_d \rightarrow -x_d$ et $x'_d \rightarrow -x'_d$ ne modifie pas le potentiel. Par conséquent, la fonction $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est aussi le potentiel du demi-réseau inférieur \mathbb{Z}_-^d . De plus, on vérifie aisément que ce potentiel est une fonction symétrique par rapport à la permutation de \mathbf{x} et \mathbf{x}' : $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = g_0(\mathbf{x}', \mathbf{x})$.

La théorie des probabilités donne un sens probabiliste au potentiel [34, 140]. En particulier, le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est égal au temps moyen que le marcheur aléatoire partant du point \mathbf{x} passe au point \mathbf{x}' avant le premier contact avec la frontière $\partial\mathbb{Z}_+^d$. De plus, le rapport $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')/g_0(\mathbf{x}', \mathbf{x}')$ est égal à la probabilité d'atteindre le point $\mathbf{x}' \in \mathbb{Z}_+^d$ en partant du point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}_+^d$ sans avoir contacté la frontière $\partial\mathbb{Z}_+^d$.

2.2.5 Domaines à frontière à support compact

D'après la définition (2.14), un domaine à frontière à support compact coïncide avec le demi-réseau sauf sur un nombre *fini* de points. Autrement dit, on peut construire ce type de domaine à partir du demi-réseau en ajoutant ou supprimant un nombre fini de points. Evidemment, cette «similitude» avec le demi-réseau n'est pas accidentelle. On va utiliser le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ construit ci-dessus pour trouver la distribution de probabilités de premier contact dans un domaine à frontière à support compact.

Si un domaine $\Omega \subset \mathbb{Z}^d$ à frontière à support compact est contenu dans le demi-réseau \mathbb{Z}_+^d (Fig. 2.4a), on utilise immédiatement la relation (2.21) qui donne les équations linéaires pour les coefficients inconnus (voir 2.2.3). Cependant, il existe des situations où le domaine

Ω n'est pas complètement contenu dans \mathbb{Z}_+^d (Fig. 2.4b). Dans ce cas, il faut légèrement modifier la méthode des éléments frontières. D'abord, grâce à la symétrie entre le demi-réseau supérieur \mathbb{Z}_+^d et le demi-réseau inférieur \mathbb{Z}_-^d , on peut utiliser le même traitement pour les deux. Par conséquent, la combinaison linéaire (2.19) satisfait l'équation de Laplace aux points $\mathbf{x} \in \Omega$ de coordonnée x_d strictement positive ou négative. Cependant, on peut avoir des problèmes avec les points $\mathbf{x} \in \Omega$ pour lesquels $x_d = 0$, car le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ ne satisfait l'équation de Laplace sur la frontière $\partial\mathbb{Z}_+^d$. De plus, si $\mathbf{x} \in \partial\mathbb{Z}_+^d$, le potentiel est égal à 0, ce qui impliquant que la combinaison linéaire (2.19) est égale à 0 pour ces points ce qui n'est pas correct. Afin de pouvoir utiliser la méthode des éléments frontières même dans ce cas, on ajoute à l'expression (2.19) une combinaison linéaire particulière (la deuxième somme) :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = g_0(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}') - \sum_{\mathbf{y} \in \partial\Omega} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{y}} ; \mathbf{x}') + \sum_{\substack{\mathbf{y} \in \Omega: \\ y_d = 0}} H_d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) P_{\partial\Omega}(\mathbf{y} ; \mathbf{x}') \quad (2.28)$$

Notons d'abord que pour $x_d = 0$, les deux premiers termes sont égaux à 0, tandis que la fonction $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ devient $\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{y}}$. Après sommation, il ne reste que $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ comme il se doit.

Considérons la première somme par rapport à $\mathbf{y} \in \partial\Omega$. Grâce à la définition (2.27), le potentiel $g_0(\mathbf{x}; \mathbf{y})$ est égal à 0 si $y_d = 0$. Pour des domaines à frontière à support compact, l'ensemble des points frontières

$$\{ \mathbf{y} \in \partial\Omega : y_d \neq 0 \}$$

est borné, voir la définition (2.14). On peut donc numéroté ces points \mathbf{x}_j par l'indice $j \in \{1, \dots, \mathcal{J}\}$, où \mathcal{J} est le nombre de tels points. Nous concluons que la première somme contient \mathcal{J} termes. Grâce à la définition (2.14), l'ensemble des points

$$\{ \mathbf{x} \in \Omega : x_d = 0 \}$$

est aussi borné, c'est-à-dire que la deuxième somme par rapport à \mathbf{y} dans (2.28) contient aussi un nombre fini de termes. On désigne ces points $\bar{\mathbf{x}}_{j'}$ numérotés par l'indice $j' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\}$, où \mathcal{J}' est le nombre de tels points. On peut donc réécrire (2.28) :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = g_0(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}') - \sum_{j=1}^{\mathcal{J}} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j) P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}') + \sum_{j'=1}^{\mathcal{J}'} H_d(\mathbf{x}, \bar{\mathbf{x}}_{j'}) P_{\partial\Omega}(\bar{\mathbf{x}}_{j'} ; \mathbf{x}') \quad (2.29)$$

Nous concluons que pour chaque point $\mathbf{x}' \in \partial\Omega$, il y a $(\mathcal{J} + \mathcal{J}')$ coefficients inconnus : $P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}')$ et $P_{\partial\Omega}(\bar{\mathbf{x}}_{j'} ; \mathbf{x}')$.

- Pour chaque point frontière \mathbf{x}_k dont la d -ième coordonnée est non nulle, on obtient donc \mathcal{J} conditions :

$$P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_k ; \mathbf{x}') = g_0(\hat{\mathbf{x}}_k, \hat{\mathbf{x}}') - \sum_{j=1}^{\mathcal{J}} g_0(\hat{\mathbf{x}}_k, \mathbf{x}_j) P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}') + \sum_{j'=1}^{\mathcal{J}'} H_d(\hat{\mathbf{x}}_k, \bar{\mathbf{x}}_{j'}) P_{\partial\Omega}(\bar{\mathbf{x}}_{j'} ; \mathbf{x}') \quad (2.30)$$

- Les autres \mathcal{J}' conditions s'obtiennent lorsque l'on demande que l'équation de Laplace

$\Delta P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 0$ soit satisfaite pour les points $\bar{\mathbf{x}}_{k'}$ qui appartiennent à Ω :

$$H_d((\bar{\mathbf{x}}_{k'}, 1), \mathbf{x}') - \sum_{j=1}^{\mathcal{J}} H_d((\bar{\mathbf{x}}_{k'}, 1), \mathbf{x}_j) P_{\partial\Omega}(\mathbf{x}_j ; \mathbf{x}') + \sum_{j'=1}^{\mathcal{J}'} \left(\Delta H_d(\mathbf{x}, \bar{\mathbf{x}}_{j'}) \right)_{\mathbf{x}=\bar{\mathbf{x}}_{k'}} P_{\partial\Omega}(\bar{\mathbf{x}}_{j'} ; \mathbf{x}') = 0 \quad (2.31)$$

(la notation $(\mathbf{x}, 1)$ désigne le point $(x_1, \dots, x_{d-1}, 1)$). Nous avons utilisé ici le fait que

$$\Delta g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = H_d((\mathbf{x}, 1), \mathbf{x}') \quad \text{si } x_d = 0$$

Ces relations linéaires donnent \mathcal{J}' conditions supplémentaires. On a alors $(\mathcal{J} + \mathcal{J}')$ équations linéaires pour $(\mathcal{J} + \mathcal{J}')$ inconnues. Afin de simplifier les équations, nous introduisons les notations matricielles :

- deux vecteurs dépendant de $\mathbf{x}' \in \partial\Omega$ qui représentent les inconnues :

$$\begin{aligned} [\mathbf{Q}_{(\mathbf{x}')}]_j &= P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}') , \quad j \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \\ [\mathbf{Q}'_{(\mathbf{x}')}]_{j'} &= P_{\partial\Omega}(\bar{\mathbf{x}}_{j'} ; \mathbf{x}') , \quad j' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} \end{aligned}$$

- deux vecteurs dépendant de $\mathbf{x}' \in \partial\Omega$:

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathbf{Q}}_{(\mathbf{x}')}]_j &= g_0(\hat{\mathbf{x}}', \hat{\mathbf{x}}_j) , \quad j \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \\ [\tilde{\mathbf{Q}}'_{(\mathbf{x}')}]_{j'} &= H_d(\hat{\mathbf{x}}', \bar{\mathbf{x}}_{j'}) , \quad j' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} \end{aligned}$$

- une matrice de dimension $(\mathcal{J} + \mathcal{J}') \times (\mathcal{J} + \mathcal{J}')$:

$$\mathbf{G} = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{G}_{11} & \mathbf{G}_{12} \\ \hline \mathbf{G}_{21} & \mathbf{G}_{22} \end{array} \right) \quad (2.32)$$

dont les éléments sont donnés par :

$$\begin{aligned} (\mathbf{G}_{11})_{j,k} &= \delta_{j,k} + g_0(\hat{\mathbf{x}}_k, \hat{\mathbf{x}}_j), & j \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} & \quad k \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \\ (\mathbf{G}_{12})_{j,k'} &= -H_d(\hat{\mathbf{x}}_j, \bar{\mathbf{x}}_{k'}), & j \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} & \quad k' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} \\ (\mathbf{G}_{21})_{j',k} &= H_d(\mathbf{x}_k, \bar{\mathbf{x}}_{j'}), & j' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} & \quad k \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \end{aligned}$$

$$(\mathbf{G}_{22})_{j',k'} = -2H_d((\bar{\mathbf{x}}_{j'}, 1), \bar{\mathbf{x}}_{k'}) + \begin{cases} 2d, & \text{si } j' = k', \\ -1, & \text{si } |\bar{\mathbf{x}}_{j'} - \bar{\mathbf{x}}_{k'}| = 1, \\ 0, & \text{sinon} \end{cases} \quad \begin{matrix} j' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} \\ k' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} \end{matrix}$$

En utilisant ces notations, les équations linéaires (2.30) et (2.31) s'écrivent sous la forme d'une équation vectorielle :

$$\mathbf{G} \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_{(\mathbf{x}')} \\ \mathbf{Q}'_{(\mathbf{x}')} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Q}}_{(\mathbf{x}')} \\ \tilde{\mathbf{Q}}'_{(\mathbf{x}')} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

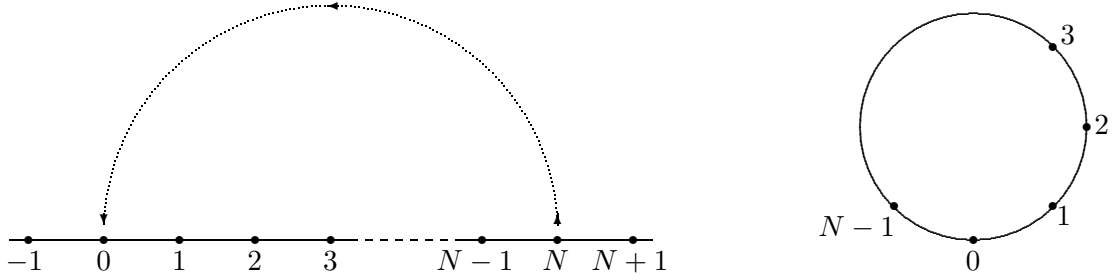


FIG. 2.5 – Procédure de factorisation : on identifie tous les nombres entiers qui sont égaux modulo N .

L'avantage important de cette approche est que la matrice \mathbf{G} ne dépend pas du point \mathbf{x}' . Par conséquent, une seule inversion de cette matrice suffit à calculer les coefficients inconnus $\mathbf{Q}_{(\mathbf{x}')}$ et $\mathbf{Q}'_{(\mathbf{x}')}$ pour des points frontières \mathbf{x}' différents.

2.2.6 Conditions périodiques

Les domaines à frontière à support compact représentent une classe de domaines assez importants pour lesquels l'opérateur d'auto-transport brownien peut être construit par la méthode des éléments frontières avec le potentiel de demi-réseau. Cependant, le nombre infini de points frontières de ces domaines empêche de pouvoir l'étudier numériquement. De plus, on ne peut pas faire une approximation brutale en construisant l'opérateur pour un nombre fini de points car un tel opérateur n'est pas normalisé (surtout pour des points de départ au bord). L'utilisation d'un tel opérateur contredirait la loi de conservation de masse car une certaine partie des marcheurs aléatoires ne serait pas prise en compte.

Pour contourner cette difficulté, on peut utiliser une nouvelle approche. Considérons d'abord le cas bidimensionnel. Il est important de conserver l'invariance par translation selon l'axe longitudinal du demi-réseau \mathbb{Z}_+^2 . En même temps, on veut se limiter à un nombre fini N de points frontières distincts. Il est donc naturel d'identifier les points de distance N entre eux. Autrement dit, on peut imposer des conditions périodiques (de période N) à tous les points ayant $x_1 = 0$ et $x_1 = N$. Le groupe quotient \mathbb{Z}_N obtenu par cette procédure, dite *factorisation*, contient N éléments (Fig. 2.5). Il est maintenant facile de construire un demi-réseau dont la frontière possède N points :

$$\mathbb{Z}_N^{1,1} = \mathbb{Z}_N \otimes \mathbb{Z}_+$$

La structure $\mathbb{Z}_N^{1,1}$ est équivalente à un réseau carré sur un cylindre demi-infini (Fig. 2.6a). On peut aussi se représenter cette structure comme une infinité de copies d'une bande demi-infinie de taille N (Fig. 2.6b).

Le cas multidimensionnel se généralise immédiatement :

$$\mathbb{Z}_N^{d-1,1} = \underbrace{\mathbb{Z}_N \otimes \dots \otimes \mathbb{Z}_N}_{d-1 \text{ fois}} \otimes \mathbb{Z}_+$$

Evidemment, on peut prendre des périodes différentes N_1, N_2, \dots, N_{d-1} pour chaque direction longitudinale.

Dans la suite, nous allons fréquemment utiliser les conditions périodiques sans soucis

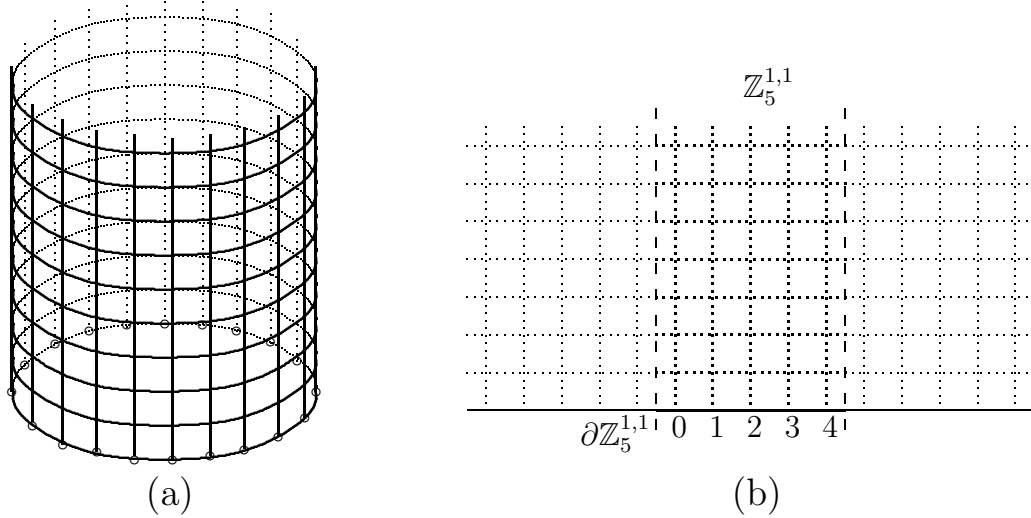


FIG. 2.6 – Visualisation d'un réseau carré périodique : (a) sur un cylindre demi-infini (des petits cercles représentent les points frontières ; (b) reproduction infinie d'une bande demi-infinie dans la direction longitudinale x_1 .

de la topologie du réseau $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$. L'important est que l'on puisse construire l'opérateur d'auto-transport brownien de manière cohérente pour des frontières avec un nombre fini de points. Du point de vue pratique, l'introduction des conditions périodiques peut être vu comme une «perturbation» minime des propriétés des marches aléatoires par rapport au cas de la frontière infinie. Par exemple, des parois verticales soit absorbantes, soit réfléchissantes amplifient la perturbation. De plus, la méthode des éléments frontières nécessiterait un autre potentiel dont le calcul est beaucoup plus complexe en présence des parois. Au contraire, le potentiel pour le demi-réseau périodique $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$ s'obtient par la relation (2.26), où l'on doit remplacer la fonction $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ par une nouvelle fonction $H_{d,N}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ correspondant à la probabilité de premier contact pour le demi-réseau périodique $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$. Cette dernière se trouve facilement en remplaçant dans la relation (2.23) les intégrales par rapport à $\theta_1, \dots, \theta_{d-1}$ par les sommes :

$$H_{d,N}(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, 0) = N^{1-d} \sum_{n_1=0}^{N-1} \dots \sum_{n_{d-1}=0}^{N-1} \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} (x_k - x'_k) \frac{2\pi n_k}{N} \right] \varphi_d^{|x_d|} \left(\frac{2\pi n_1}{N}, \dots, \frac{2\pi n_{d-1}}{N} \right) \quad (2.34)$$

avec la même fonction $\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ définie par (2.24). Il est facile à montrer que $H_{d,N}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est la distribution de probabilités de premier contact avec les points frontières du demi-réseau périodique $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$, c'est-à-dire qu'elle satisfait les conditions (2.7). La même analyse s'applique pour démontrer que le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ calculé par la relation (2.26) avec la nouvelle fonction $H_{d,N}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est le potentiel du demi-réseau périodique $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$. La méthode des éléments frontières étant basée sur un potentiel quelconque, la construction précédente s'applique immédiatement dans le cas de domaines à frontière à support compact soumis à des conditions périodiques. Si \mathcal{J} est le nombre de points frontières³ et \mathcal{J}' le nombre de

³Dans la sous-section précédente, nous avons compté seulement les points frontières avec la coordonnée x_d non nulle, et \mathcal{J} était le nombre de ces points. Etant donné que l'on cherche à construire l'opérateur d'auto-transport brownien pour tous les points frontières, on étend légèrement la méthode afin de les prendre en compte.

points $\mathbf{x} \in \Omega$ avec $x_d = 0$, on a $(\mathcal{J} + \mathcal{J}')$ conditions sous la forme vectorielle (2.33) pour $(\mathcal{J} + \mathcal{J}')$ inconnues représentées par les vecteurs $\mathbf{Q}_{(\mathbf{x}')}$ et $\mathbf{Q}'_{(\mathbf{x}')}$ pour chaque point frontière \mathbf{x}' . Afin de construire l'opérateur d'auto-transport brownien, il faut donc trouver \mathcal{J} vecteurs $\mathbf{Q}_{(\mathbf{x}')}$ et $\mathbf{Q}'_{(\mathbf{x}')}$. Etant donné que la matrice \mathbf{G} est la même pour tous ces vecteurs, on peut réécrire \mathcal{J} équations vectorielles (2.33) par une seule équation matricielle :

$$\mathbf{G} \begin{pmatrix} Q \\ Q' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{Q} \\ \tilde{Q}' \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

avec deux matrices inconnues Q et Q' :

$$\begin{aligned} Q_{j,k} &= P_{\partial\Omega}(\hat{\mathbf{x}}_j ; \mathbf{x}_k) , & j \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} & \quad k \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \\ Q'_{j',k} &= P_{\partial\Omega}(\bar{\mathbf{x}}_{j'} ; \mathbf{x}_k) , & j' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} & \quad k \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \end{aligned} \quad (2.36)$$

et les deux matrices connues \tilde{Q} et \tilde{Q}' :

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{j,k} &= g_0(\hat{\mathbf{x}}_j, \hat{\mathbf{x}}_k) , & j \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} & \quad k \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \\ \tilde{Q}'_{j',k} &= H_d(\hat{\mathbf{x}}_k, \bar{\mathbf{x}}_{j'}) , & j' \in \{1, \dots, \mathcal{J}'\} & \quad k \in \{1, \dots, \mathcal{J}\} \end{aligned} \quad (2.37)$$

L'équation matricielle (2.35) permet alors de calculer l'opérateur d'auto-transport brownien Q . La plupart des calculs effectués au cours de la thèse utilisent sur cette technique.

2.2.7 Présence de la source plane

La présence d'une source à distance finie est importante pour pouvoir calculer le flux \mathbf{P}_0 des particules arrivant sur la frontière. La construction précédente a été réalisée en supposant implicitement que la source se trouvait à l'infini. Dans cette sous-section, nous allons discuter des modifications permettant d'introduire une source plane à distance donnée h .

Considérons une bande infinie bornée par deux hyperplans parallèles :

$$\Omega = \{(x_1, \dots, x_d) \in \mathbb{Z}^d : 0 < x_d < h\}$$

L'un de ces hyperplans est la frontière du demi-réseau \mathbb{Z}_+^d , l'autre représente la source plane à distance h . On définit le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ pour cette bande Ω de façon légèrement différente : si $x_d \cdot x'_d > 0$, on a :

$$g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{j=1}^{\min\{|x_d|, |x'_d|\}} H(x_1, \dots, x_{d-1}, |x_d - x'_d| + 2j - 1 ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, \max\{|x_d|, |x'_d|\}) \quad (2.38)$$

sinon $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$.

La fonction $H(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est définie comme :

$$\begin{aligned} H(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_d) = \\ \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta_1 \dots d\theta_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} (x_k - x'_k) \theta_k \right] \psi_{h, |x'_d|}^{(0)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) \varphi_d^{|x_d|}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) \end{aligned} \quad (2.39)$$

pour $|x_d| < h$, $|x'_d| < h$, sinon $H(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$. La fonction supplémentaire $\psi_{h,y}^{(\eta)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ est :

$$\psi_{h,y}^{(\eta)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = \frac{[1 - \eta\varphi(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})] - \varphi^{2(h-y)-1}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})[\varphi(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) - \eta]}{[1 - \eta\varphi(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})] - \varphi^{2h-1}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})[\varphi(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) - \eta]} \quad (2.40)$$

Or, le paramètre η est égal à 0, car toute particule qui arrive sur la source doit être absorbée :

$$\psi_{h,y}^{(0)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = \frac{1 - \varphi^{2(h-y)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})}{1 - \varphi^{2h}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})} \quad (2.41)$$

Dans l'annexe C.5, nous vérifions que $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ satisfait les conditions (2.12), c'est-à-dire que $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est le potentiel de la bande infinie Ω . De plus, nous montrons que la probabilité de premier contact $H_d^{(h)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est :

$$H_d^{(h)}(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, 0) = H(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, x_d)$$

Il est facile de voir que la fonction $\psi_{h,y}^{(0)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ tend vers 1 lorsque la distance h tend vers l'infini ; par conséquent, dans cette limite, on retrouve le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ et la distribution $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ du demi-réseau \mathbb{Z}_+^d comme il se doit.

L'extension pour un domaine à conditions périodiques se fait aisément en remplaçant dans (2.39) les intégrales sur $\theta_1, \dots, \theta_{d-1}$ par les sommes :

$$H(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_d) = N^{1-d} \sum_{n_1=0}^{N-1} \dots \sum_{n_{d-1}=0}^{N-1} \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} (x_k - x'_k) \frac{2\pi n_k}{N} \right] \psi_{h,|x'_d|}^{(0)} \left(\frac{2\pi n_1}{N}, \dots, \frac{2\pi n_{d-1}}{N} \right) \varphi^{|x_d|} \left(\frac{2\pi n_1}{N}, \dots, \frac{2\pi n_{d-1}}{N} \right) \quad (2.42)$$

2.2.8 Réalisation pratique

Le calcul numérique de l'opérateur d'auto-transport brownien a été fait par la méthode des éléments frontières décrite ci-dessus (les procédures correspondantes ont été réalisées avec le logiciel MATLAB 6.5). Le schéma de calcul est le suivant :

1. On prend l'interface à support compact à laquelle on s'intéresse (par exemple, la première génération de la courbe de Von Koch sur la figure 2.7) et on la discrétise selon la procédure décrite dans la section 2.1. Cette interface divise le réseau \mathbb{Z}^d en deux domaines disjoints, en haut et en bas. Par défaut, on considère le domaine en haut Ω , dont la frontière $\partial\Omega$ est notre interface à support compact. Nous imposons les conditions périodiques dont la période N est choisie de telle façon que tous les points frontières de coordonnée x_d non nulle soient inclus. Par conséquent, la frontière possède un nombre fini \mathcal{J} de points dont les positions \mathbf{x}_j doivent être déterminées. On définit aussi les directions des vecteurs normaux $\hat{\mathbf{x}}_j - \mathbf{x}_j$ sur la frontière, orientés vers le domaine Ω . Du point de vue informatique, l'interface discrète se définit par l'ensemble des coordonnées des points frontières et l'ensemble des directions des vecteurs normaux. De plus, on détermine l'ensemble des points $\bar{\mathbf{x}}_{j'}$ du domaine Ω dont la d -ième coordonnée est égale à 0. Nous rappelons que le nombre \mathcal{J}' de ces points est fini.

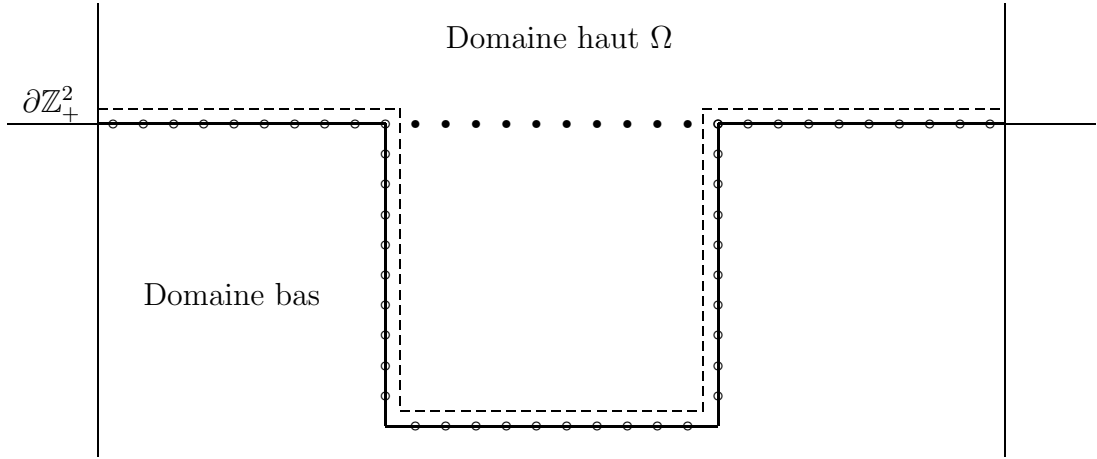


FIG. 2.7 – Exemple du traitement d’une courbe discrète. D’abord, la courbe d’origine (ligne en tirets) permet de construire la surface de réseau (ligne en trait plein) dont chaque segment contient 10 points frontières \mathbf{x}_j (cercles ouverts), c’est-à-dire que $\mathcal{J} = 50$. Les cercles solides représentent $\mathcal{J}' = 10$ points $\bar{\mathbf{x}}_{j'}$. Les conditions périodiques sont imposées sur des lignes verticales. La matrice \mathbf{G} a alors la dimension 60×60 .

2. On construit la matrice \mathbf{G} de dimension $(\mathcal{J} + \mathcal{J}') \times (\mathcal{J} + \mathcal{J}')$ selon la définition (2.32) en utilisant le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ et la probabilité $H_{d,N}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ pour le demi-réseau périodique correspondant. Si l’on veut une source plane à distance finie, on suit les modifications de la sous-section 2.2.7.
3. On inverse la matrice \mathbf{G} .
4. On construit les matrices \tilde{Q} et \tilde{Q}_g selon la définition (2.37). En multipliant à gauche par \mathbf{G}^{-1} ces matrices, nous trouvons donc les matrices inconnues Q et Q_g grâce à la relation (2.35), on obtient ainsi l’opérateur d’auto-transport brownien Q .

L’avantage numérique d’avoir considéré des conditions périodiques tient au fait que les intégrales par rapport à $\theta_1, \dots, \theta_{d-1}$ dans l’expression pour la distribution $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ sont remplacées par des sommes finies. Par conséquent, l’utilisation de conditions périodiques permet d’éliminer la procédure d’intégration numérique qui pouvait devenir une source importante d’erreurs numériques, alors même qu’elle augmentait le temps de calcul de manière considérable. En choisissant un grand format numérique pour des nombres réels, on peut calculer les sommes finies de façon très précise. Le passage le plus délicat réside donc dans l’inversion de la matrice \mathbf{G} . Une fois l’opérateur d’auto-transport brownien Q construit, on peut estimer l’erreur de calcul. Un bon critère de précision est la symétrie de l’opérateur Q . Le calcul de la déviation maximale

$$\max_{j,k} \{|Q_{j,k} - Q_{k,j}|\}$$

permet de vérifier la validité de la méthode numérique. Dans les calculs effectués, en deux ou trois dimensions, la déviation maximale a été inférieure à 10^{-15} . Cette précision semble être suffisante pour notre étude. D’autre part, elle fournit une limite raisonnable pour les probabilités $Q_{j,k}$: on ne peut pas utiliser cette méthode pour construire une matrice dont certains éléments sont inférieurs à l’erreur de calcul. D’ailleurs, bien que

l'erreur 10^{-15} soit raisonnablement petite, on peut encore accroître la précision en utilisant des moyens plus puissants. En conclusion, on peut dire que la précision de la méthode des éléments frontières développée est suffisante pour notre étude.

Un autre aspect important concerne le temps de calcul. On pourrait penser à première vue que la procédure la plus longue est l'inversion de la matrice \mathbf{G} . En effet, le temps d'inversion d'une matrice de dimension M croît comme M^3 [20, 74, 114]. Mais il faut remarquer que la construction de cette matrice requiert également un temps de l'ordre M^3 : on traite M^2 éléments pour lesquels on calcule le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ ou la probabilité $H_{d,N}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ en sommant N^{d-1} termes. Comme la dimension M dépend du nombre de points frontières, qui est de l'ordre de N^{d-1} , on trouve encore un facteur M .

Le temps de calcul pour la quatrième génération de la courbe de Von Koch de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$, avec $\mathcal{J} = 2500$ points frontières \mathbf{x}_j et $\mathcal{J}' = 260$ points $\bar{\mathbf{x}}_{j'}$, est de 3 heures sur un processeur cadencé à 2.4 Gz.

L'augmentation ultime de la dimension M de la matrice \mathbf{G} est limitée plutôt par la taille de la mémoire vive. En effet, un nombre réel dans un format suffisamment grand occupe 8 octets, et donc deux matrices (\mathbf{G} et \mathbf{G}^{-1}) de dimension $M \times M$ prennent $16M^2$ octets. Sur un ordinateur dont la mémoire vive est 256 Mo, on est donc limitée à une dimension $M \simeq 4000$. En principe, on peut augmenter la dimension d'un facteur 2 si l'on passe à 1 Go. Cependant, il faut compter que les besoins réels sont en fait plus importants, et l'utilisation de la mémoire virtuelle augmenterait de manière importante le temps de calcul. En conclusion, nous nous limitons à des matrices de dimension de l'ordre de 3000. Les calculs correspondants ne prennent que quelques heures.

2.3 Etude de la surface plane

La surface plane est un bon premier exemple pour étudier les propriétés de l'opérateur d'auto-transport brownien. Tout d'abord, on peut construire l'opérateur lui-même de façon explicite et déduire ses propriétés spectrales analytiquement. Ensuite, on connaît la réponse d'une électrode plane ce qui permet de vérifier la cohérence de l'approche probabiliste. De plus, certaines relations obtenues de manière exacte dans ce cas constituent de bonnes approximations pour d'autres correspondant à des surfaces plus complexes. Enfin, les futurs résultats concernant des surfaces préfractales s'expliquent plus clairement si on les compare à ceux présentés ci-dessous.

Dans les sous-sections suivantes, nous décrivons d'abord le cas bidimensionnel, puis nous passons au cas multidimensionnel. Nous porterons une attention particulière au cas $d = 3$.

2.3.1 Cas bidimensionnel

D'après la discussion de la section 2.1, pour que l'opérateur d'auto-transport brownien soit défini correctement, il faut d'abord préciser le domaine Ω dans lequel les marches aléatoires s'effectuent. Nous commençons par le cas bidimensionnel et prenons le demi-réseau carré périodique $\mathbb{Z}_N^{1,1}$ de période N suffisamment grande. Les points \mathbf{x}_j de la frontière discrète $\partial\mathbb{Z}_N^{1,1}$ sont indexés par des nombres entiers, $j \in \{0, \dots, N-1\}$.

Dans la section 2.2, nous avons trouvé l'expression (2.34) pour la probabilité de premier contact $P_{\partial\Omega_N}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ ce qui conduit à l'expression suivante pour l'opérateur d'auto-

transport brownien :

$$Q_{j,k} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i(j-k)n/N} \varphi_2(2\pi n/N) \quad (2.43)$$

avec la fonction $\varphi_2(\theta)$ donnée par (2.24) que l'on peut aussi écrire comme :

$$\varphi_2(\theta) = \left(\sqrt{1 + \sin^2(\theta/2)} - |\sin(\theta/2)| \right)^2 \quad (2.44)$$

La figure 2.8a montre le comportement de cette fonction. Nous rappelons que la matrice Q est symétrique, avec des éléments positifs. Etant donné que les conditions périodiques garantissent l'invariance par translation, la matrice $Q_{j,k}$ présente une structure cyclique : $Q_{j,k} = Q_{j+l,k+l}$. La transformation de Fourier diagonalise donc la matrice Q , d'où l'on trouve les vecteurs propres \mathbf{V}_α numérotés par l'indice $\alpha \in \{0, \dots, N-1\}$:

$$\mathbf{V}_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} e^{2\pi i(\alpha/N)} \\ e^{2\pi i(2\alpha/N)} \\ \dots \\ e^{2\pi i(N\alpha/N)} \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

Le facteur de normalisation $N^{-1/2}$ est choisi de telle façon que les vecteurs propres satisfont la condition de normalisation :

$$(\mathbf{V}_\alpha \cdot \mathbf{V}_{\alpha'}^*) = \delta_{\alpha,\alpha'}$$

où $\mathbf{V}_{\alpha'}^*$ est le vecteur complexe conjugué du vecteur $\mathbf{V}_{\alpha'}$: $\mathbf{V}_{\alpha'}^* = V_{-\alpha'}$.

Les vecteurs propres \mathbf{V}_α forment une matrice V qui entre en jeu dans la diagonalisation de l'opérateur d'auto-transport brownien Q :

$$Q = V^{-1} \begin{pmatrix} q_0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & q_1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & q_{N-1} \end{pmatrix} V$$

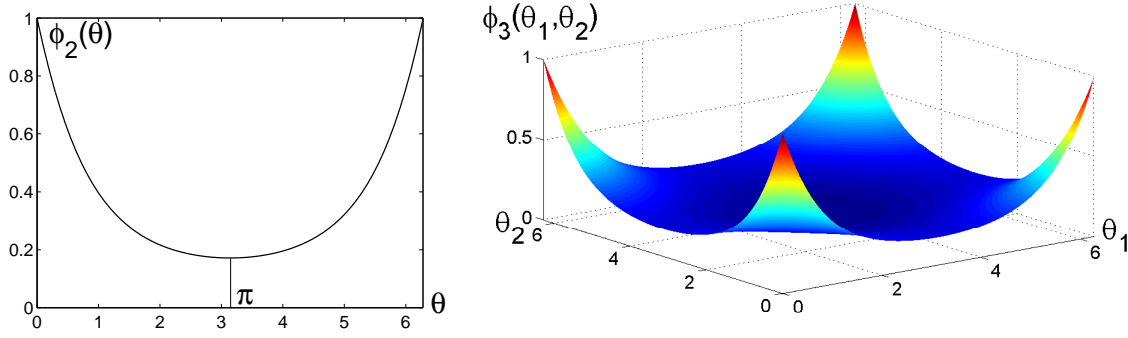
les $\{q_n\}$ étant les valeurs propres de Q . En connaissant la forme explicite (2.45) des vecteurs propres, on trouve :

$$Q_{j,k} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i(j-k)n/N} q_n$$

La comparaison avec l'expression (2.43) conduit à :

$$q_n = \varphi_2(2\pi n/N) \quad n \in \{0, \dots, N-1\} \quad (2.46)$$

La symétrie de la fonction $\varphi_2(\theta)$, notamment, $\varphi_2(\theta) = \varphi_2(2\pi - \theta)$, montre que les valeurs propres q_n sont dégénérées deux fois (sauf q_0 et, peut-être, $q_{N/2}$, si N est un nombre pair). La décroissance monotone de la fonction $\varphi_2(\theta)$ dans l'intervalle de θ entre 0 et π permet d'ordonner les valeurs propres par leur indice, en tenant compte de la dégénérescence. Désormais, nous considérons la suite décroissante des valeurs propres q_α indexées par leur

FIG. 2.8 – Comportement des fonctions $\varphi_2(\theta)$ et $\varphi_3(\theta_1, \theta_2)$.

indice α :

$$1 \geq q_0 \geq q_1 \geq \dots$$

Notons que la dégénérescence des valeurs propres est une propriété assez particulière de l'interface plane. Dans le cas général, cette dégénérescence disparaît.

Lorsque le nombre de points frontières N s'accroît vers l'infini, l'expression (2.43) tend vers la forme intégrale suivante :

$$Q_{j,k} = \int_0^\pi \frac{d\theta}{\pi} \cos[(j-k)\theta] \varphi_2(\theta) \quad (2.47)$$

En intégrant par parties quatre fois successives, on trouve le comportement asymptotique lorsque $|j-k|$ tend vers l'infini :

$$Q_{j,k} = \frac{1}{\pi(j-k)^2} - \frac{1}{2\pi(j-k)^4} + O\left(\frac{1}{(j-k)^6}\right) \quad (2.48)$$

Densité d'états

La relation explicite (2.46) pour les valeurs propres de la matrice Q permet de calculer leur *densité d'états intégrée* $\mathcal{N}_2(q)$ définie comme le nombre d'états propres dont la valeur propre est inférieure à q , normalisé par le nombre d'états total N . Les valeurs propres étant ordonnées, le nombre d'états pour lesquels $q \leq q_\alpha \leq 1$ est déterminé par l'indice minimal α correspondant. La densité d'états intégrée s'écrit donc :

$$\mathcal{N}_2(q) = 1 - \frac{1}{N} \min\{ \alpha \geq 0 : q_\alpha \geq q \}$$

En supposant que N est suffisamment grand et en utilisant la continuité de la fonction $\varphi_2(\theta)$, on peut trouver l'indice minimal α en inversant de la relation (2.46) par rapport à l'indice α :

$$\mathcal{N}_2(q) = \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1-q}{2\sqrt{q}}\right) \quad (2.49)$$

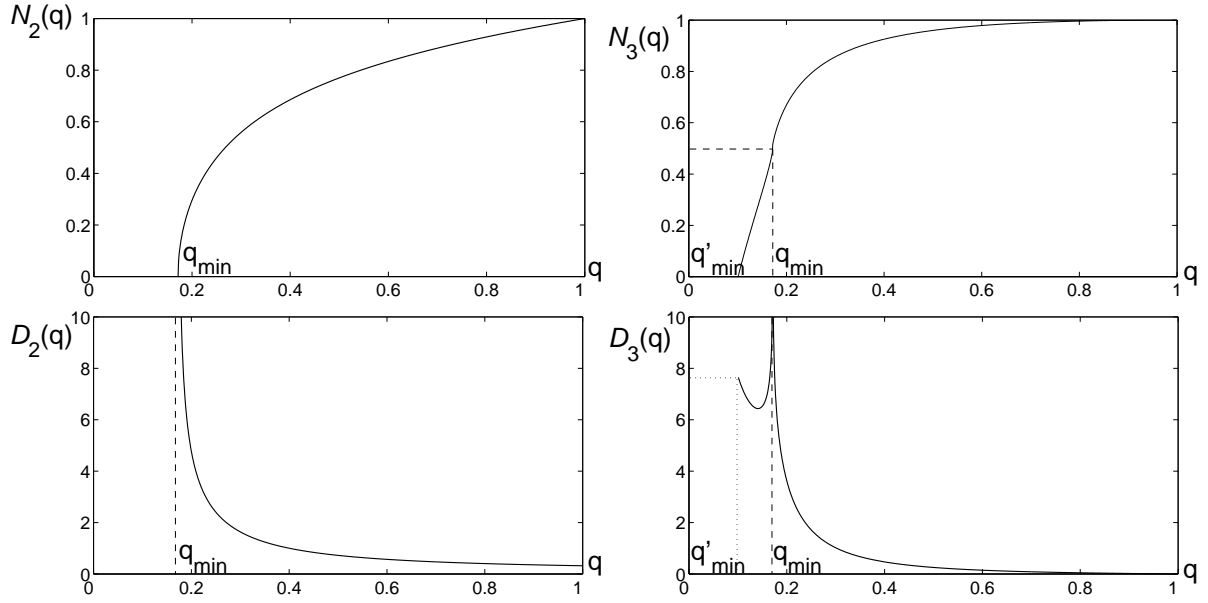


FIG. 2.9 – Densités d'états de l'opérateur d'auto-transport brownien : à gauche, les densités d'états intégrée et différentielle pour le cas bidimensionnel ; à droite, celles pour le cas tridimensionnel. On observe la divergence de la densité d'états différentielle au point $q = q_{min}$ dans les deux cas.

(l'indice 2 se réfère à la dimension $d = 2$). Prenant la dérivée, nous obtenons la *densité d'états différentielle* :

$$\mathcal{D}_2(q) = \frac{1}{\pi} \frac{1+q}{q\sqrt{q_{max}-q}} \frac{1}{\sqrt{q-q_{min}}} \quad \text{où} \quad q_{max} = 3 + \sqrt{8}, \quad q_{min} = 3 - \sqrt{8} \quad (2.50)$$

Le comportement des densités d'états intégrée $\mathcal{N}_2(q)$ et différentielle $\mathcal{D}_2(q)$ est présenté sur la figure 2.9. Nous remarquons deux conséquences immédiates :

1. Toutes les valeurs propres sont bornées inférieurement par q_{min} : $q \geq q_{min}$, c'est-à-dire qu'il existe un «gap» entre 0 et q_{min} . Notons que c'est une propriété particulière du réseau carré. Quelques autres réseaux bidimensionnels sont présentés dans l'annexe B où l'on trouve que les valeurs propres sont toujours positives mais qu'elles peuvent tendre vers 0.
2. La densité d'états différentielle diverge au point q_{min} en loi de puissance avec un exposant $-1/2$. En revanche, il n'existe aucune singularité autour du point $q = 1$.

2.3.2 Cas tridimensionnel

Dans le cas tridimensionnel, nous allons considérer le demi-réseau cubique périodique \mathbb{Z}_N^3 de période N suffisamment grande. La frontière $\partial\mathbb{Z}_N^3$ contient N^2 points :

$$\partial\mathbb{Z}_N^{2,1} \text{ «} = \text{» } \{ (x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{Z}^3 : 0 \leq x_1 < N, 0 \leq x_2 < N, x_3 = 0 \}$$

En principe, on peut les numéroté par un seul indice m allant de 1 à N^2 . Cependant, une telle numérotation ne conserve pas l'agencement bidimensionnel des points. Il est donc

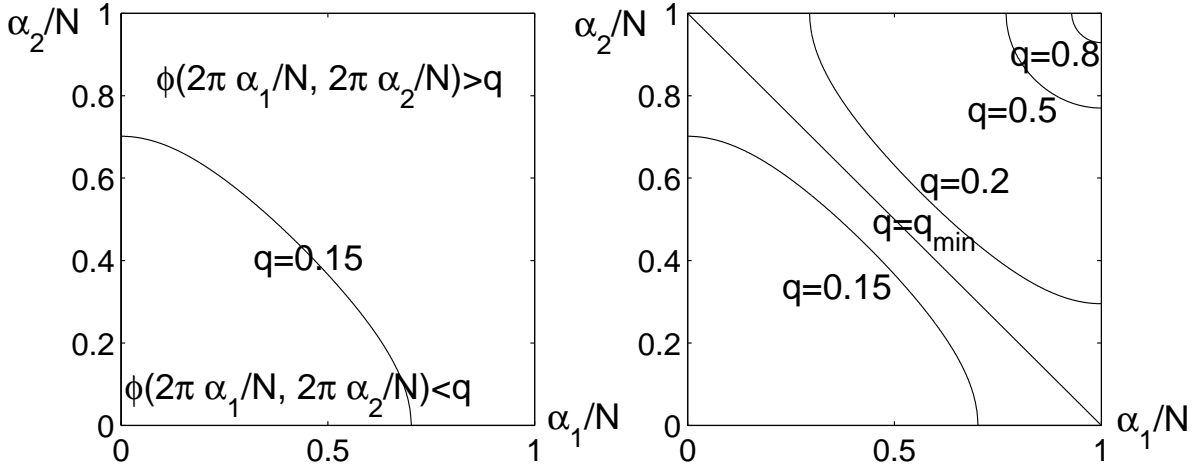


FIG. 2.10 – Calcul de la densité d'états intégrée $\mathcal{N}_3(q)$: à gauche, pour une valeur q donnée, l'inégalité $\varphi_3(2\pi\alpha_1/N, 2\pi\alpha_2/N) < q$ définit un domaine dont l'aire permet de compter le nombre d'états correspondants ; à droite, quelques domaines pour diverses valeurs de q .

pratique d'utiliser l'indice composé (x, y) , où $x \in \{0, \dots, N-1\}$ et $y \in \{0, \dots, N-1\}$.

La probabilité de premier contact décrite par (2.34) permet de construire l'opérateur d'auto-transport brownien de façon explicite :

$$Q_{(x,y),(x',y')} = \frac{1}{N^2} \sum_{n_1=0}^{N-1} \sum_{n_2=0}^{N-1} e^{2\pi i(x-x')n_1/N} e^{2\pi i(y-y')n_2/N} \varphi_3\left(\frac{2\pi n_1}{N}, \frac{2\pi n_2}{N}\right) \quad (2.51)$$

avec la fonction $\varphi_3(\theta_1, \theta_2)$ donnée par (2.24) que l'on peut aussi écrire comme :

$$\varphi_3(\theta_1, \theta_2) = \left(\sqrt{1 + \sin^2(\theta_1/2) + \sin^2(\theta_2/2)} - \sqrt{\sin^2(\theta_1/2) + \sin^2(\theta_2/2)} \right)^2 \quad (2.52)$$

Le comportement de cette fonction est présenté dans la figure 2.8b. Comme précédemment, l'opérateur Q est symétrique, ses éléments sont positifs. L'invariance par translation permet de construire ses vecteurs propres. Il est utile de les indexer par l'indice composé (α_1, α_2) :

$$(\mathbf{V}_{\alpha_1, \alpha_2})_{(x,y)} = \frac{1}{N} \exp[2\pi i(\alpha_1 x + \alpha_2 y)/N] \quad (2.53)$$

De même, les valeurs propres indexées par l'indice composé (α_1, α_2) s'obtiennent explicitement :

$$q_{\alpha_1, \alpha_2} = \varphi_3(2\pi\alpha_1/N, 2\pi\alpha_2/N) \quad (2.54)$$

En regardant le comportement de la fonction $\varphi_3(\theta_1, \theta_2)$ sur la figure 2.8b, on constate que les valeurs propres sont généralement plusieurs fois dégénérées. Notons que cette fonction est symétrique :

$$\varphi_3(\theta_1, \theta_2) = \varphi_3(2\pi - \theta_1, \theta_2) = \varphi_3(\theta_1, 2\pi - \theta_2)$$

Densité d'états

Les états propres n'étant que partiellement ordonnés (selon l'indice composé), on ne peut pas simplement inverser la relation (2.54). Il faut donc compter le nombre d'indices composés (α_1, α_2) pour lesquels q_{α_1, α_2} est inférieure à q . Considérons un carré de côté 1 dont les points $(\alpha_1/N, \alpha_2/N)$ représentent l'indice composé (α_1, α_2) . Pour q donné, la courbe $\varphi_3(\theta_1, \theta_2) = q$ sépare le carré en deux domaines dans lesquels $\varphi_3(\theta_1, \theta_2)$ est supérieur ou inférieur à q (Fig. 2.10). Le deuxième domaine contient tous les indices composés auxquels l'on s'intéresse. En supposant le nombre N suffisamment grand, on peut calculer le nombre de ces états par intégration :

$$\mathcal{N}_3(q) = \frac{1}{N^2} \int_{\varphi_3\left(\frac{\pi\alpha_1}{N}, \frac{\pi\alpha_2}{N}\right) < q} d\alpha_1 d\alpha_2$$

Après changement de variables, on aboutit à une expression explicite :

$$\mathcal{N}_3(q) = \begin{cases} 1 - \frac{2}{\pi^2} \int_{-1}^1 \frac{\arcsin\left(\frac{\sqrt{k(q)(1+x)/(1+k(q))}}{\sqrt{(1-x)(1/k(q)+x)}}\right) dx}{\sqrt{(1-x)(1/k(q)+x)}} & \text{si } q > q_{min} \\ \frac{2}{\pi^2} \int_{-1}^1 \frac{\arccos\left(\frac{\sqrt{(k(q)+x)/(1+k(q))}}{\sqrt{(1+x)(k(q)-x)}}\right) dx}{\sqrt{(1+x)(k(q)-x)}} & \text{si } q < q_{min} \end{cases} \quad (2.55)$$

la fonction $k(q)$ étant donnée par :

$$k(q) = \frac{(1-q)^2}{(q-q'_{min})(q'_{max}-q)} \quad q'_{min} = 5 - \sqrt{24}, \quad q'_{max} = 5 + \sqrt{24}$$

La vérification directe montre que :

$$\mathcal{N}_3(q'_{min}) = 0, \quad \mathcal{N}_3(q_{min}) = 1/2, \quad \mathcal{N}_3(1) = 1$$

c'est-à-dire que l'intervalle (q'_{min}, q_{min}) contient exactement le même nombre de modes propres que l'intervalle $(q_{min}, 1)$. La densité d'états intégrée $\mathcal{N}_3(q)$ est montrée sur la figure 2.9. Comme précédemment, on trouve un «gap» entre 0 et q'_{min} .

En dérivant, on obtient la densité d'états différentielle qui peut être décrite à l'aide de fonctions elliptiques :

$$\mathcal{D}_3(q) = \frac{4}{\pi^2} \frac{1+q}{q(1-q)} \begin{cases} k(q)E(k(q)) & \text{si } q > q_{min} \\ E(1/k(q)) & \text{si } q < q_{min} \end{cases} \quad (2.56)$$

où $E(k)$ est l'intégrale elliptique complète du premier ordre [47] :

$$E(k) = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{1}{\sqrt{1-k^2x^2}}$$

Il est utile d'étudier le comportement asymptotique de la densité $\mathcal{D}_3(q)$:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_3(q) &\simeq \frac{1}{2\pi} (1 - q) & (q \rightarrow 1) \\ \mathcal{D}_3(q) &\simeq \frac{2}{\pi^2} \frac{1 + q_{\min}}{q_{\min}(1 - q_{\min})} \ln \left(\frac{(1 - q_{\min})^2}{\sqrt{2} |q - q_{\min}|} \right) & (q \rightarrow q_{\min}) \\ \mathcal{D}_3(q'_{\min}) &= \frac{2}{\pi} \frac{(1 + q'_{\min})}{q'_{\min}(1 - q'_{\min})} \approx 7,7182\end{aligned}$$

On trouve donc une divergence logarithmique au voisinage du point q_{\min} . Comme la densité d'états différentielle tends vers 0 lorsque $q \rightarrow 1$, il y a peu d'états au voisinage de ce point (Fig. 2.9).

Comparaison des cas bi- et tridimensionnels

Il est intéressant de comparer les densités d'états pour $d = 2$ et $d = 3$. Premièrement, la tangente de la courbe $\mathcal{N}_3(q)$ est horizontale au point $q = 1$. En effet, on vérifie que $\mathcal{D}_3(1) = 0$. Deuxièmement, les valeurs propres du cas tridimensionnel sont distribuées plus localement que dans le cas bidimensionnel (par exemple, la plupart des valeurs propres se trouvent sur l'intervalle entre 0,1 et 0,2). Par conséquent, il n'existe que quelques valeurs propres près de 1. Ce fait pourra nous servir à faire des approximations.

Dans les deux cas, la densité d'états différentielle diverge au point $q = q_{\min}$.

2.3.3 Cas multidimensionnel

Dans le cas multidimensionnel $d > 3$, on répète la construction précédente de l'opérateur d'auto-transport brownien Q sans modifications de fond. En effet, on introduit le demi-réseau hypercubique $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$ soumis à des conditions périodiques. Il est utile d'introduire un multi-indice (x_1, \dots, x_{d-1}) pour indexer les points frontières, les éléments de l'opérateur Q , etc. Les conditions périodiques conduisent toujours aux vecteurs propres calculables explicitement (harmoniques de Fourier). Les valeurs propres indexées s'écrivent :

$$q_{\alpha_1, \dots, \alpha_{d-1}} = \varphi_d \left(\frac{2\pi\alpha_1}{N}, \dots, \frac{2\pi\alpha_{d-1}}{N} \right)$$

où la fonction $\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ est définie par (2.24). Une fois l'expression analytique obtenue pour les valeurs propres, on peut définir et calculer la densité d'états intégrée $\mathcal{N}_d(q)$. En supposant toujours que N soit suffisamment grand, on peut représenter la densité d'états différentielle $\mathcal{D}_d(q)$ sous la forme :

$$\mathcal{D}_d(q) = \int_0^\pi \dots \int_0^\pi \frac{d\theta_1 \dots d\theta_{d-1}}{\pi^{d-1}} \delta(q - \varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})) \quad (2.57)$$

δ étant la fonction (distribution) de Dirac.

2.3.4 Mesure harmonique

L'analyse précédente a été effectuée en l'absence de source. Dans la section 2.2, nous avons discuté le fait que la source plane peut être introduite par une simple modification de potentiels correspondants. Afin d'éviter des répétitions triviales, nous allons discuter dans cette sous-section la différence introduite par la présence ou l'absence de source dans les propriétés de l'opérateur d'auto-transport brownien.

On considère donc le demi-réseau hypercubique $\mathbb{Z}_N^{d-1,1}$ avec des conditions périodiques où la source plane est placée à une hauteur $h > 0$ (voir sous-section 2.2.7). En utilisant le potentiel de la bande infinie, les éléments de l'opérateur Q peuvent être décrits explicitement. La source plane ne détruisant pas l'invariance par translation, les vecteurs propres de l'opérateur Q sont toujours les harmoniques de Fourier quelle que soit la hauteur h . Les valeurs propres dépendant de h sont données par la relation :

$$q_{\alpha_1, \dots, \alpha_{d-1}}^{(h)} = \varphi_d \left(\frac{2\pi\alpha_1}{N}, \dots, \frac{2\pi\alpha_{d-1}}{N} \right) \psi_{h,1}^{(0)} \left(\frac{2\pi\alpha_1}{N}, \dots, \frac{2\pi\alpha_{d-1}}{N} \right) \quad (2.58)$$

où les fonctions $\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ et $\psi_{h,1}^{(0)}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ sont définies par les relations (2.24) et (2.40).

Le vecteur propre $\mathbf{V}_{0, \dots, 0}$ est proportionnel à $\mathbf{1}$: $\mathbf{V}_{0, \dots, 0} = N^{-(d-1)/2} \mathbf{1}$. Par conséquent, le vecteur \mathbf{P}_0 est également uniforme :

$$\mathbf{P}_0 = (I - Q)\mathbf{1} = (1 - q_{0, \dots, 0}^{(h)})\mathbf{1}$$

La substitution de $\alpha_1 = \dots = \alpha_{d-1} = 0$ dans la relation (2.58) permet de calculer la valeur propre correspondante : $q_{0, \dots, 0} = 1 - 1/h$, d'où l'on tire :

$$\mathbf{P}_0 = h^{-1}\mathbf{1}$$

En particulier, ce vecteur tend vers 0 lorsque $h \rightarrow \infty$ comme il se doit.

2.3.5 L'opérateur d'étalement

Dans cette sous-section, nous allons décrire quelques propriétés de l'opérateur d'étalement dans le cas discret bidimensionnel. Nous rappelons que cet opérateur a été défini dans la section 1.5 comme $T_\varepsilon = (1 - \varepsilon)(I - \varepsilon Q)^{-1}$ (pour $0 \leq \varepsilon \leq 1$) afin de relier la distribution de probabilités \mathbf{P}_ε de traverser la frontière avec la distribution de probabilités \mathbf{P}_0 d'arrivée sur la frontière (depuis une source) : $\mathbf{P}_\varepsilon = T_\varepsilon \mathbf{P}_0$. Nous revenons à cet opérateur au chapitre 3 en étudiant la limite continue et dans le chapitre 6 en étudiant la mesure harmonique étalée.

L'opérateur d'étalement T_ε pour la frontière plane a la même structure cyclique que l'opérateur d'auto-transport brownien Q . Si le nombre N est suffisamment grand, on peut utiliser la représentation intégrale :

$$(T_\varepsilon)_{j,k} = (1 - \varepsilon) \int_0^\pi \frac{d\theta}{\pi} \frac{\cos[(j - k)\theta]}{1 - \varepsilon \varphi_2(\theta)} \quad (2.59)$$

Le comportement asymptotique de $(T_\varepsilon)_{j,k}$ pour $|j - k|$ grand s'obtient par intégration de

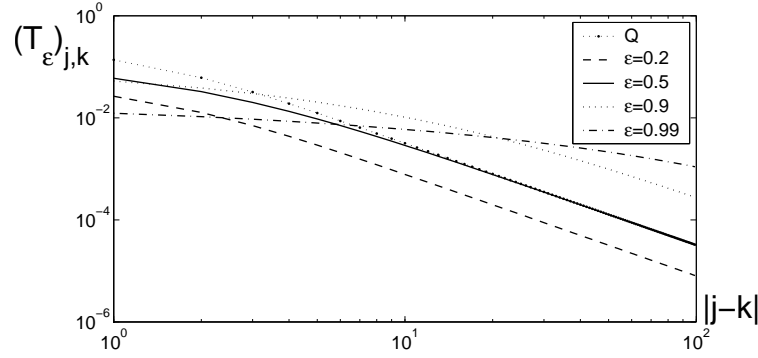


FIG. 2.11 – Comportement des éléments $(T_\varepsilon)_{j,k}$ (et $Q_{j,k}$) pour différentes valeurs ε (voir la légende).

(2.59) par parties, quatre fois successives :

$$(T_\varepsilon)_{j,k} = \frac{1}{\pi(j-k)^2} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} - \frac{1}{2\pi(j-k)^4} \frac{\varepsilon(\varepsilon^2 + 10\varepsilon + 1)}{(1-\varepsilon)^3} + O\left(\frac{1}{(j-k)^6}\right) \quad (2.60)$$

En comparant les termes principaux des comportements asymptotiques de $Q_{j,k}$ et de $(T_\varepsilon)_{j,k}$, on remarque que :

$$(T_\varepsilon)_{j,k} \gg Q_{j,k} \quad \text{pour } \Lambda \gg a \text{ et } |j-k| \gg 1$$

La figure 2.11 montre le comportement des éléments $(T_\varepsilon)_{j,k}$ de l'opérateur d'étalement pour une frontière plane, avec différentes valeurs de ε . On voit que la distribution s'étale, lorsque ε augmente, ce qui était prévisible d'après le comportement asymptotique (2.60). Il est important que l'opérateur d'étalement T_ε ait, en général, le même comportement que Q .

Pour le cas usuel $\Lambda \gg a$, la probabilité ε se trouve proche de 1. Il est donc intéressant de connaître le comportement asymptotique des éléments $(T_\varepsilon)_{j,k}$ au voisinage de $\varepsilon = 1$ pour j et k fixés :

$$(T_\varepsilon)_{j,k} \sim -\sigma \ln \sigma \quad \sigma \rightarrow 0 \quad (\text{ou } \varepsilon = 1 - \sigma \rightarrow 1) \quad (2.61)$$

Cette relation montre que les éléments de $(I - \varepsilon Q)^{-1}$ tendent vers l'infini logarithmique, mais que les éléments $(T_\varepsilon)_{j,k}$ eux-mêmes tendent vers 0.

2.4 Structure hiérarchique de l'opérateur

L'expression analytique (2.43) des éléments de la matrice Q dans le cas plane permet d'étudier sa structure rigoureusement. On constate tout d'abord que Q est une matrice à diagonale *dominante*. Lorsque l'on s'éloigne de la diagonale, les éléments décroissent progressivement, ce qui est en bon accord avec le comportement asymptotique (2.48). En particulier, cette structure de matrice implique la positivité des valeurs propres de l'opérateur d'auto-transport brownien.

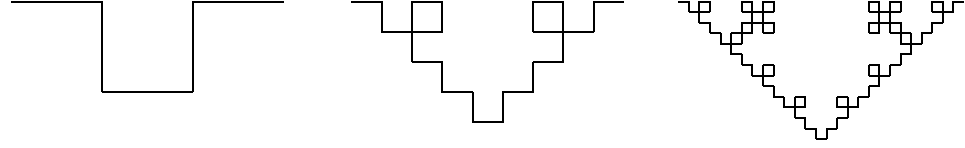


FIG. 2.12 – Trois générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ (voir le chapitre 5 pour la description de leur construction).

Il est intéressant maintenant de voir comment la structure de la matrice Q est modifiée par une irrégularité. Pour cette étude, nous considérons les trois générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire (Fig. 2.12). Pour ces trois cas, nous calculons la matrice Q à l'aide de la méthode des éléments frontières présentée ci-dessus. Les matrices sont ensuite visualisées dans une représentation cartographique en couleurs en utilisant une échelle logarithmique.

Considérons la première image de la figure 2.13. Il faut se souvenir que la matrice Q a été construite pour une frontière avec des conditions périodiques. Par conséquent, l'axe horizontal et l'axe vertical présentent également la même périodicité : la matrice peut être assimilée à un tore. Pour des raisons de simplicité, nous garderons néanmoins l'image bidimensionnelle tout en restant attentif lors de l'analyse de certains points. Ainsi, le coin situé en haut à droite semble être très éloigné de la diagonale, alors qu'il est en fait tout proche en raison de la périodicité.

On voit que la matrice Q est divisée en 25 blocs qui reproduisent la subdivision hiérarchique de la première génération. Numéroté les côtés de la frontière de 1 à 5 permet ainsi d'introduire une numérotation des blocs à deux indices, chacun des deux indices correspondant au départ et à l'arrivée. Les 5 blocs diagonaux 1-1, ..., 5-5, à peu près identiques, correspondent aux probabilités de retour d'un côté vers lui-même. La prédominance de ces probabilités reflète le fait que la plupart des marcheurs aléatoires sont absorbés au voisinage du point de départ. La surintensité dans les blocs 2-3, 3-2, 3-4 et 4-3 traduit la facilité du transfert diffusif entre ces côtés, tandis que les croix bleu foncé représentent les points frontières au voisinage des coins qui sont peu accessibles.

L'image suivante (Fig. 2.14) doit être décomposée en 625 blocs, selon la numérotation des côtés de 1 à 25. Cependant, on voit un regroupement hiérarchique de ces blocs «élémentaires» en 25 blocs plus gros correspondant à la première génération. Cette hiérarchie est liée à la structure géométrique de la courbe de Von Koch : la deuxième génération est constituée de 5 copies de la première génération. Notons que les 5 gros blocs diagonaux font apparaître une structure similaire à celle de la première génération. Cela reflète le fait que la plupart des marcheurs aléatoires ne quittent pas l'endroit d'où ils sont partis. On peut aussi dire que ces marcheurs ne «voient» presque pas la présence d'autres endroits de la deuxième génération. En revanche, les autres 20 blocs non diagonaux rendent compte de la petite proportion de marcheurs qui visitent des endroits éloignés.

Pour la troisième génération (Fig. 2.15), la structure de la matrice Q devient encore plus complexe. On voit clairement les 5 gros blocs diagonaux dont la structure ressemble à celle de la matrice précédente. Une comparaison détaillée est présentée sur la figure 2.16. La qualité de cette similitude implique qu'il existe une structure hiérarchique dans la matrice Q , au moins pour des blocs diagonaux. L'existence de petits blocs en jaune et orange situés assez loin de la diagonale traduit la facilité du transfert entre certains endroits de la courbe de Von Koch. On voit apparaître également une certaine hiérarchie dans les blocs

non diagonaux dont l'origine est toujours liée à la structure géométrique de cette courbe.

L'étude de la structure de l'opérateur d'auto-transport brownien pour des courbes autosimilaires permet d'expliquer certaines propriétés spectrales de cet opérateur. Pour une frontière autosimilaire, la structure de la matrice Q est dominée par les éléments diagonaux⁴. Par conséquent, ses valeurs propres sont essentiellement déterminées par des blocs diagonaux. En tenant compte la structure hiérarchique de ces blocs, on peut calculer les valeurs propres de la matrice $Q^{(g+1)}$ correspondant à la génération $g + 1$ en utilisant l'approximation suivante :

$$Q^{(g+1)} \simeq \begin{pmatrix} Q^{(g)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Q^{(g)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q^{(g)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q^{(g)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q^{(g)} \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

où la matrice $Q^{(g)}$ correspond à la génération g dilatée d'un facteur 5. Si cette approximation était strictement exacte, les valeurs propres de la matrice $Q^{(g+1)}$ coïncideraient avec celles de la matrice $Q^{(g)}$ et seraient 5 fois dégénérées. En réalité, la présence des blocs non diagonaux détruit la dégénérescence. En revanche, on conserve un certain regroupement des valeurs propres, que l'on étudiera au chapitre 4 (effet de localisation du spectre). L'approximation (2.62) sera également utilisée afin de justifier notre modèle analytique de l'impédance. On peut donc en conclure que, globalement, les valeurs propres de l'opérateur d'auto-transport brownien présentent une faible dépendance vis-à-vis de la géométrie de la frontière. Par conséquent, la densité d'états intégrée $\mathcal{N}(q)$ ne dépend presque pas de cette géométrie. On peut donc utiliser l'expression analytique de la densité $\mathcal{N}_d(q)$ trouvée dans le cas plane comme une approximation de $\mathcal{N}(q)$. La figure 2.17 montre les densités d'états intégrées pour différentes générations de la courbe de Von Koch. On observe que ces densités reproduisent la fonction $\mathcal{N}_2(q)$ avec de petites perturbations⁵.

Au contraire, les vecteurs propres de l'opérateur d'auto-transport brownien ne peuvent pas être déterminés par l'approximation (2.62) car ils dépendent de la structure *entière* de la matrice. Par conséquent, la structure particulière de l'opérateur Q se reflète dans ses vecteurs propres.

Notons qu'une analyse similaire pour le cas tridimensionnel est complexe. En effet, si l'on numérote les points frontières par un seul indice, on détruit l'ordre bidimensionnel des points. Par conséquent, on ne verra apparaître aucune structure claire dans la matrice Q . En revanche, si l'on utilisait un multi-indice (avec deux composantes dans le cas $d = 3$), l'opérateur Q posséderait 4 indices et sa visualisation nécessiterait un espace quadridimensionnel. Quelle que soit la méthode, on voit donc qu'il est très difficile d'obtenir une image compréhensible et parlante de cette matrice.

⁴Notons que cette propriété n'est pas toujours satisfaite. Par exemple, si l'on considère un pore très étroit, on obtient une matrice Q dont la structure est dominée par la diagonale et par l'anti-diagonale.

⁵La présence d'une quantité de valeurs propres nulles est liée aux angles saillants de la courbe (Fig. 2.3b). Comme deux points frontières au voisinage de cet angle sont connectés au même nœud du réseau, la distribution de probabilité de premier contact en partant de chacun de ces points est la même. Par conséquent, la matrice Q possède deux lignes (ou deux colonnes) identiques ce qui implique l'apparition d'une valeur propre nulle. Le nombre de telles valeurs propres (leur dégénérescence) est déterminé par le nombre d'angles saillants. En général, la présence de ces angles est un «défaut» associé à une discrétisation particulière.

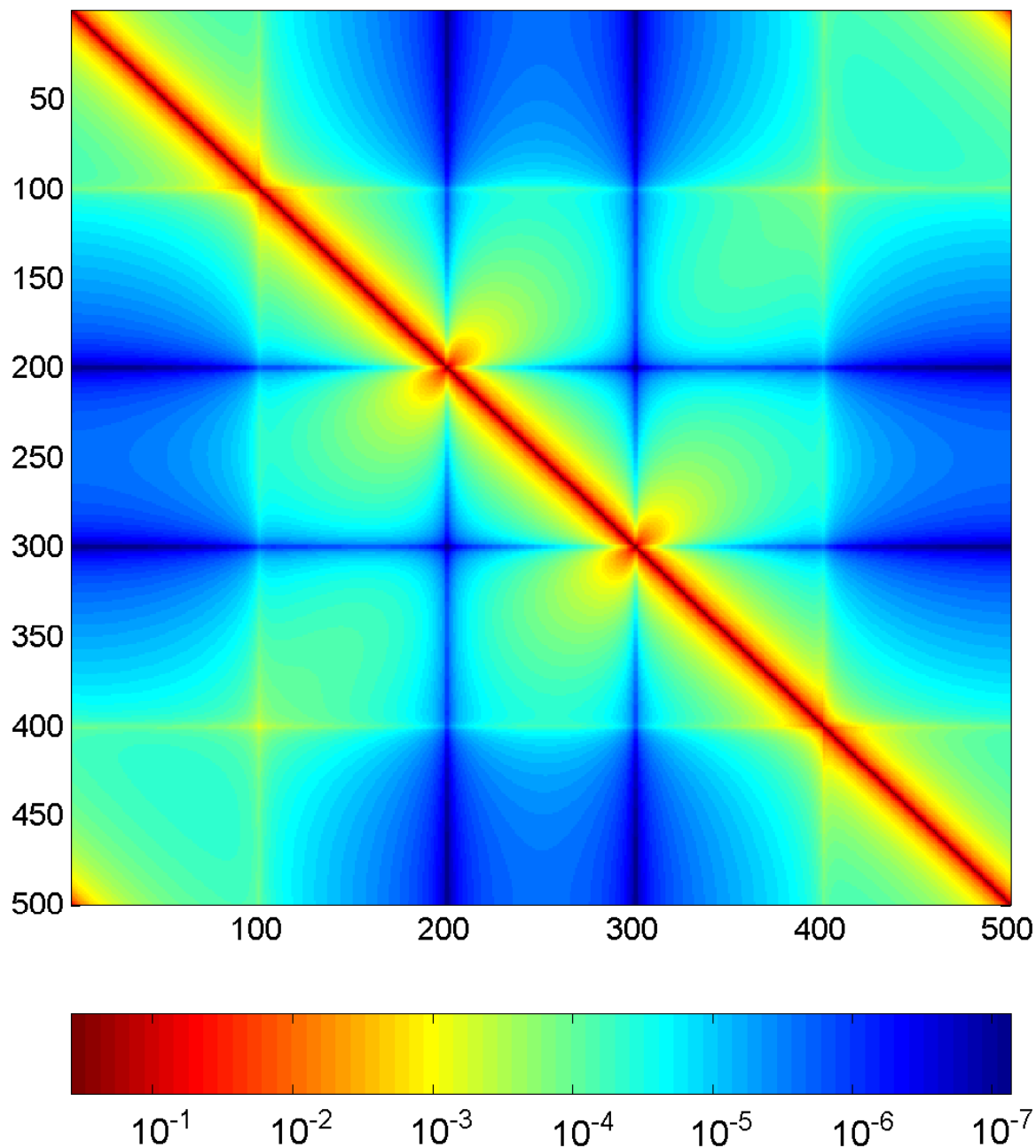


FIG. 2.13 – Structure de la matrice Q pour la première génération de la courbe de Von Koch de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$. Les couleurs correspondent aux valeurs des éléments de la matrice Q (légende reproduite sous la figure).

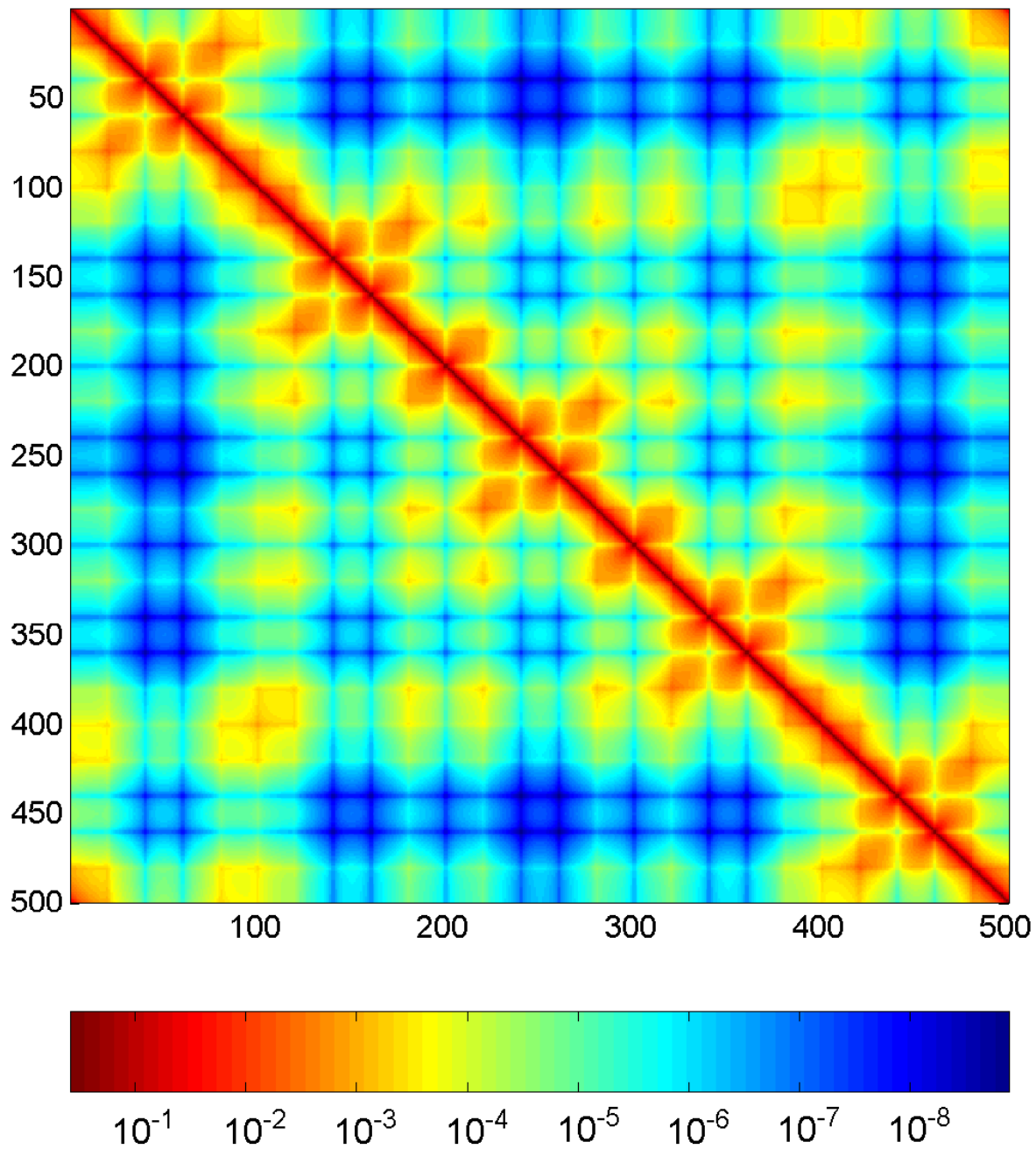


FIG. 2.14 – Structure de la matrice Q pour la deuxième génération de la courbe de Von Koch de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$. Les couleurs correspondent aux valeurs des éléments de la matrice Q (légende reproduite sous la figure).

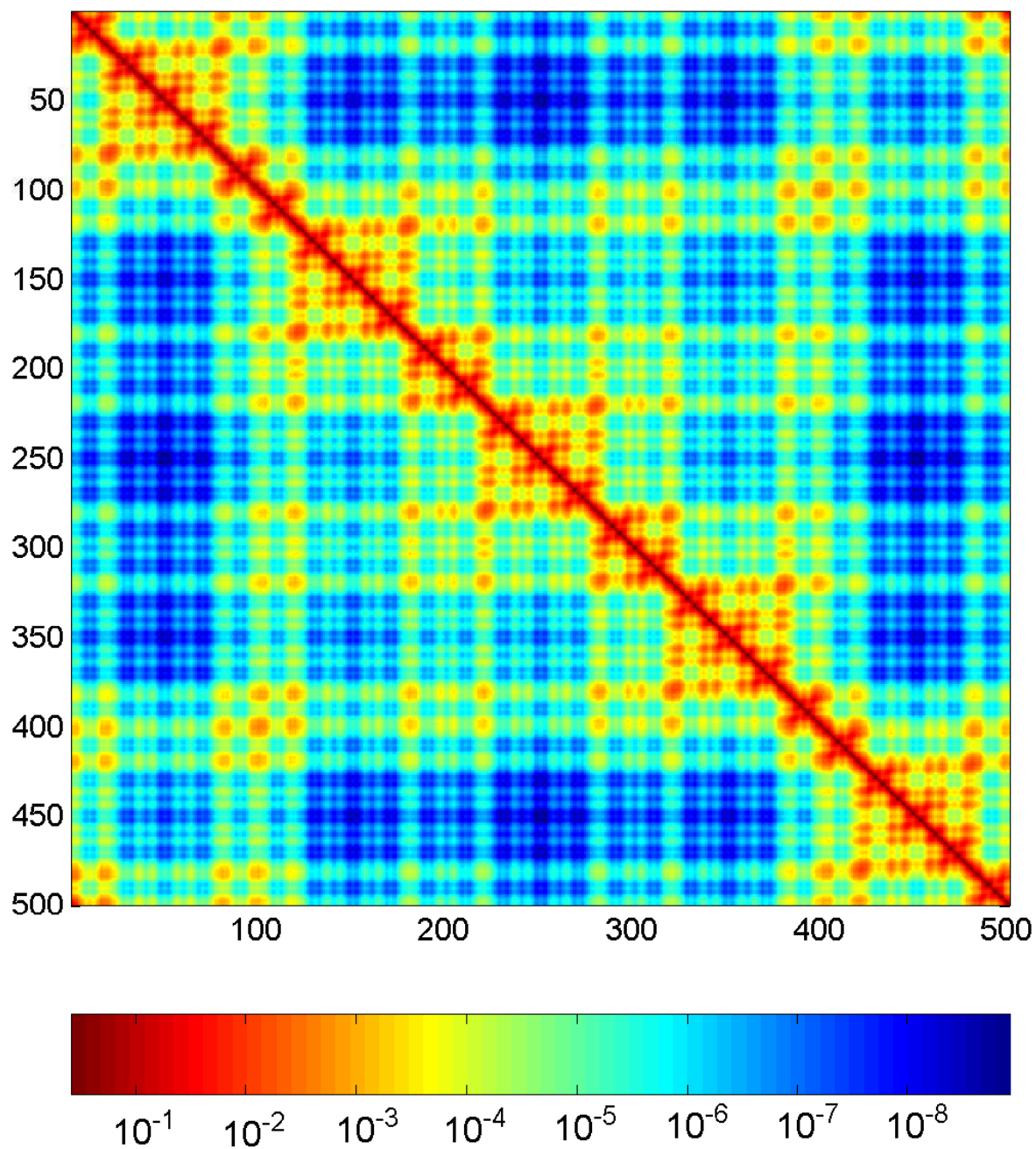


FIG. 2.15 – Structure de la matrice Q pour la troisième génération de la courbe de Von Koch de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$. Les couleurs correspondent aux valeurs des éléments de la matrice Q (légende reproduite sous la figure).

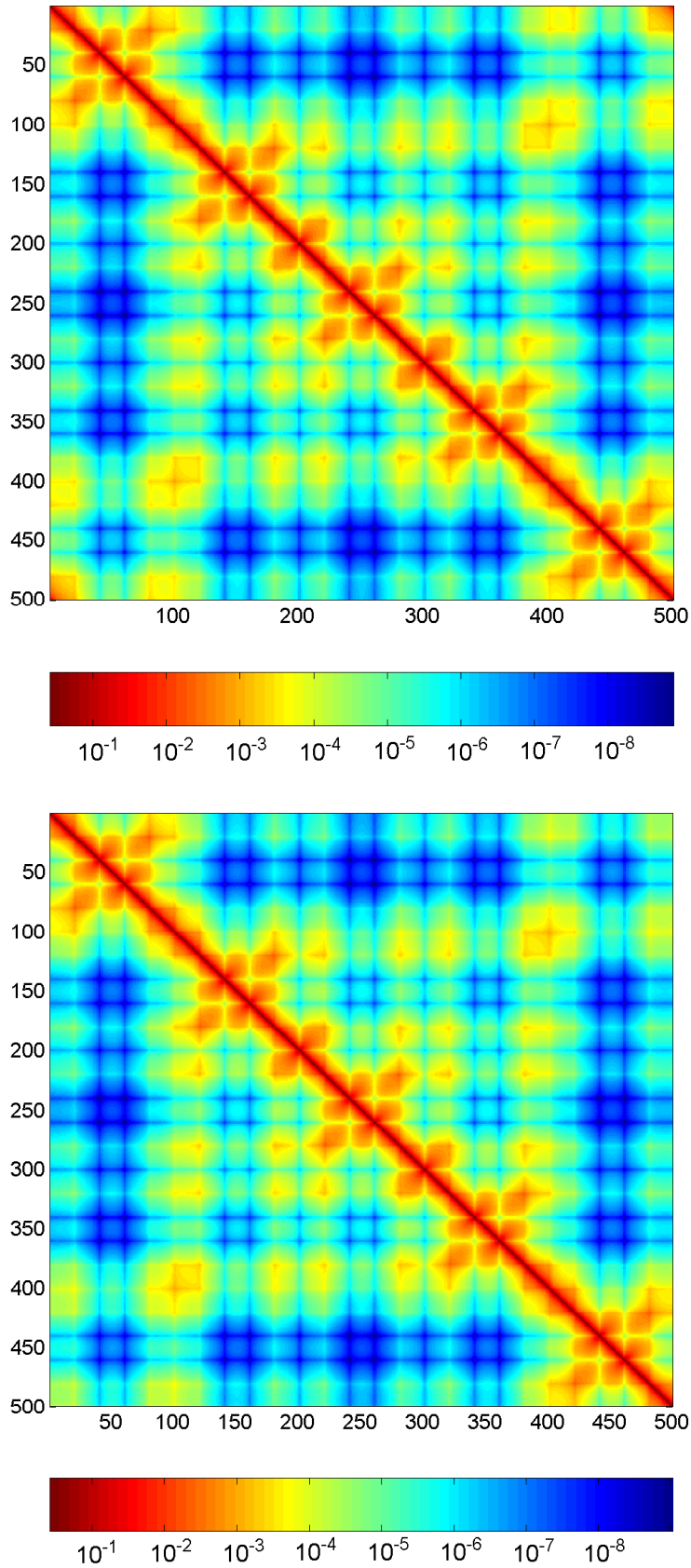


FIG. 2.16 – Comparaison entre les structures de la matrice Q pour la deuxième génération (en haut) et un bloc diagonal correspondant à un cinquième de la matrice Q pour la troisième génération (en bas). Les couleurs correspondent aux valeurs des éléments de la matrice Q (légende reproduite sous la figure).

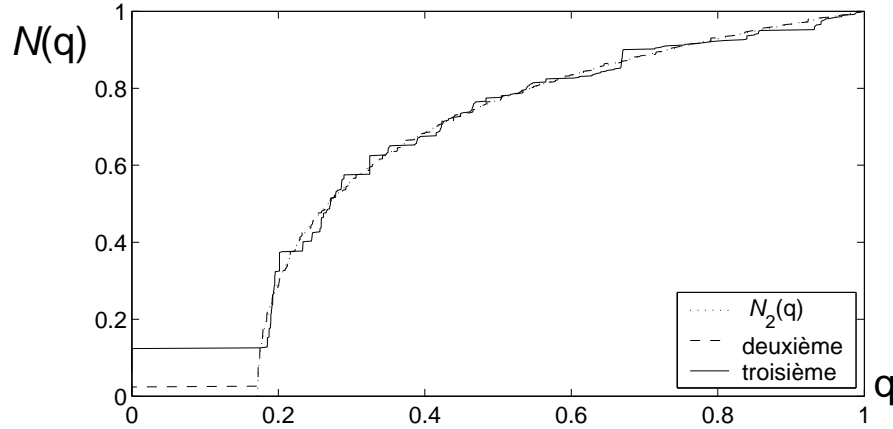


FIG. 2.17 – Densités d'états intégrées $\mathcal{N}(q)$ pour la deuxième et la troisième générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$. La fonction $\mathcal{N}_2(q)$ est leur approximation.

2.5 Conclusion

L'opérateur d'auto-transport brownien, défini par les probabilités d'aller d'un site frontière à l'autre par des marches aléatoires, est relié à la distribution de probabilités de premier contact. Par conséquent, la construction de cet opérateur pour une frontière donnée peut être ramenée à la résolution de l'équation de Laplace discrète avec une condition aux limites de Dirichlet. En même temps, sa définition correcte réclame que chaque point frontière n'ait qu'un seul proche voisin appartenant au réseau. Cette condition peut être satisfaite si l'on effectue la discrétisation de la frontière d'origine en trois étapes :

- discrétisation de la frontière par des segments horizontaux et verticaux de longueur ℓ (dans le cas tridimensionnel, la surface est discrétisée par des faces carrées) ;
- décalage d'un demi-pas de réseau de cette frontière ;
- introduction du réseau.

La résolution de l'équation de Laplace discrète s'obtient ensuite par la méthode des éléments frontières dont l'idée est de représenter la solution sous forme d'une convolution d'un potentiel approprié avec une fonction inconnue (représentée par des coefficients inconnus dans le cas discret) et de réduire le problème aux limites à une équation intégrale pour cette fonction (à un système d'équations linéaires pour des coefficients inconnus). On se limite aux domaines d'une certaine classe pour laquelle le potentiel peut être trouvé de façon explicite. Dans notre cas, il s'agit des domaines dont la frontière est à support compact. En utilisant leur potentiel, on trouve l'équation matricielle dont la solution est la matrice Q de l'opérateur d'auto-transport brownien. L'introduction des conditions périodiques permet d'appliquer la méthode des éléments frontières afin de construire cet opérateur pour des frontières dont le nombre de points frontières est fini. La présence d'une source plane à distance finie s'introduit par une modification légère du potentiel.

L'application de cette méthode générale à une surface plane permet de construire l'opérateur d'auto-transport brownien de manière explicite. En particulier, on obtient les valeurs propres et les vecteurs propres de cet opérateur quelle que soit la dimension de réseau d . Les densités d'états intégrée et différentielle, $\mathcal{N}_d(q)$ et $\mathcal{D}_d(q)$, sont calculées

analytiquement pour les cas $d = 2$ et $d = 3$ (l'expression générale est donnée pour le cas d -dimensionnel). On trouve ainsi que les densités différentielles ne possèdent aucune singularité au point $q = 1$. En revanche, elles sont divergentes au voisinage du point $q_{min} = 3 - \sqrt{8}$. On remarque que, dans le cas tridimensionnel, il y a peu de valeurs propres autour de $q = 1$ car la densité différentielle s'annule en ce point. De plus, il existe un «gap» entre 0 et la première valeur propre non nulle.

La structure hiérarchique de la matrice Q pour des frontières préfractales autosimilaires a été également présentée. On peut en déduire que ses valeurs propres sont essentiellement déterminées par les blocs diagonaux de la matrice, ce qui implique qu'elles dépendent faiblement de la géométrie particulière. Par conséquent, la densité d'états intégrée $\mathcal{N}(q)$ de l'opérateur d'auto-transport brownien pour une frontière irrégulière reproduit approximativement la densité $\mathcal{N}_d(q)$ calculée analytiquement auparavant. En revanche, les vecteurs propres sont déterminés, quant à eux, par la structure *entière* de la matrice.

Chapitre 3

La limite continue

L'approche diffusive au moyen de l'opérateur d'auto-transport brownien permet de comprendre l'influence exercée par la géométrie discrète de l'interface sur les propriétés du transport laplacien. De plus, elle fournit un outil de calcul efficace grâce à la méthode des éléments frontières. L'opérateur d'auto-transport brownien construit par cette méthode ne dépend que de la *géométrie discrète*. Si l'on change la discrétisation de la surface continue d'origine, les éléments de la matrice Q sont modifiés. Intuitivement, on peut penser qu'une discrétisation de plus en plus fine doit conduire à une description de plus en plus exacte du transport laplacien. Autrement dit, le formalisme discret doit tendre vers une description exacte si l'on passe à la *limite continue* lorsque le paramètre de réseau a tend vers 0. Or, a priori, l'existence d'une telle limite n'est pas évidente. Considérons un élément $Q_{j,k}$ de la matrice de l'opérateur d'auto-transport brownien avec $j \neq k$. Les indices j et k correspondent à deux points distincts \mathbf{x}_j et \mathbf{x}_k de la frontière. Si l'on réduit le paramètre de réseau a , la discrétisation devient de plus en plus fine, et donc un nombre grandissant de points frontières séparent \mathbf{x}_j et \mathbf{x}_k (la distance euclidienne entre ces deux points demeurant toujours constante). Par conséquent, une trajectoire aléatoire entre ces points devient de moins en moins probable. On aboutit donc au résultat «paradoxal» suivant : pour n'importe quels points frontières distincts dont les positions sont fixées, la probabilité d'aller de l'un à l'autre tend vers 0 lorsque a tend vers 0. En d'autres termes, l'opérateur d'auto-transport brownien tend vers l'identité ! Ce résultat suggère la nécessité d'étudier plus en détails la limite continue. Cette étude sera présentée à ce chapitre.

Nous examinerons d'abord le passage direct à la limite continue pour une frontière plane bidimensionnelle. Cette étude permettra de vérifier l'existence de cette limite. Ensuite, une approche alternative sera proposée pour une surface lisse arbitraire. Plus précisément, nous allons considérer un problème continu pour lequel les marches aléatoires avec réflexions peuvent être remplacées par un mouvement brownien avec sauts. Le passage à la limite continue pour ce processus stochastique conduit à un mouvement brownien partiellement réfléchi. Les marches aléatoires représentant fréquemment un processus stochastique continu, on peut en déduire que le mouvement brownien partiellement réfléchi est la limite continue des marches aléatoires avec réflexions. Ce résultat justifie l'existence de la limite continue dans le cas d'une frontière lisse (par exemple, deux fois différentiable). L'étude de ce processus stochastique pour une surface plane sera présentée. De plus, l'approche par le mouvement brownien avec sauts permet d'identifier un opérateur qui s'obtient à la limite continue à partir de l'opérateur d'auto-transport brownien normalisé proprement. Les propriétés de cet opérateur, appelé *opérateur de Dirichlet-Neumann*,

seront présentées au chapitre 4.

3.1 Passage direct à la limite continue

Tout d'abord, nous devons préciser quelle limite est appelée *limite continue*. La description discrète introduit quatre paramètres principaux : le paramètre du réseau a , le temps de saut τ , la probabilité d'absorption σ et le nombre de points frontières N . Ces quatre paramètres sont liés aux caractéristiques *macroscopiques* du transport laplacien, notamment, le coefficient de diffusion D , la longueur Λ (ou la perméabilité W), l'aire de la surface de travail S_{tot} (voir chapitre 2). Comme l'on cherche à décrire le problème continu, les valeurs de ces caractéristiques doivent être fixées. Autrement dit, on considère la limite continue lorsque le paramètre de réseau a tend vers 0, sous la condition que les caractéristiques *macroscopiques* demeurent constantes. Cette condition implique immédiatement que :

$$\tau = \frac{a^2}{2dD} \rightarrow 0, \quad \sigma = \left(1 + \frac{\Lambda}{a}\right)^{-1} \rightarrow 0, \quad N = \frac{S_{tot}}{a^{d-1}} \rightarrow \infty$$

Considérons encore une fois la difficulté de la limite continue. Les éléments de la matrice Q représentant l'opérateur d'auto-transport brownien sont les probabilités d'aller d'un site de la frontière à un site de la même frontière par une marche aléatoire. Pour une surface lisse, considérons un voisinage quelconque d'un point de départ. Lorsque a tend vers 0, ce voisinage contient de plus en plus de points frontières. Comme la plupart des marcheurs aléatoires reviennent au voisinage du point de départ, la probabilité de retour à ce voisinage tend vers 1 lorsque $a \rightarrow 0$. En d'autres termes, à la limite $a \rightarrow 0$, le marcheur aléatoire ne peut pas quitter le voisinage infinitésimal du point de départ sur la frontière.

Souvenons nous maintenant que l'opérateur d'auto-transport brownien a été introduit pour que l'on puisse décrire des réflexions successives sur la frontière. Comme la probabilité d'absorption σ tend vers 0 lorsque $a \rightarrow 0$, le marcheur aléatoire doit être réfléchi de plus en plus fréquemment (la probabilité de réflexion $\varepsilon = 1 - \sigma$ tend vers 1) ce qui lui permet de se déplacer de plus en plus loin le long de la frontière. Autrement dit, une trajectoire aléatoire entre deux réflexions devient courte, mais le nombre de ces trajectoires croît. Par conséquent, bien que l'opérateur Q devienne localisé autour de la diagonale, on peut espérer que l'opérateur d'étalement T_ε lui-même possède une limite non triviale lorsque a tend vers 0.

Pour une surface plane, on peut utiliser la représentation explicite des éléments de la matrice T_ε (voir sous-section 2.3.5) :

$$(T_\varepsilon)_{j,k} = (1 - \varepsilon) \int_0^\pi \frac{d\theta \cos[(j - k)\theta]}{\pi (1 - \varepsilon \varphi_2(\theta))}$$

où la fonction $\varphi_2(\theta)$ est donnée par (2.24). Nous utilisons la forme intégrale pour plus de simplicité. Le nombre de sites frontières tendant vers l'infini à la limite continue, cette représentation devient de plus en plus exacte. Nous rappelons qu'un élément $(T_\varepsilon)_{j,k}$ de l'opérateur d'étalement est la probabilité que la marche aléatoire partant du site j et subissant des réflexions sur la frontière avec la probabilité ε soit finalement absorbée au

site k . Pour une surface continue, on ne cherche pas la probabilité d'être absorbé par un point (un événement ponctuel est de probabilité nulle), mais plutôt la valeur de cette probabilité dans un intervalle infinitésimal ds . En d'autres termes, on cherche la densité de probabilité $T_\Lambda(s_0, s)$ que le marcheur aléatoire partant du point s_0 soit finalement absorbé dans l'intervalle $(s, s+ds)$. Nous avons introduit ici deux coordonnées continues $s_0 = ja$ et $s = ka$. Sous l'hypothèse que la longueur ds de l'intervalle est fixée, et considérablement supérieure à a (car a tend vers 0), on calcule la probabilité d'être absorbé sur l'intervalle $(s, s+ds)$ en sommant les valeurs de $(T_\varepsilon)_{j,k}$ par rapport à l'indice k entre s/a et $s/a + ds/a$ (voir l'annexe C.7 pour les détails). En effectuant la limite $a \rightarrow 0$, nous obtenons l'opérateur T_Λ défini par le noyau $T_\Lambda(s_0, s) = t_\Lambda(s_0 - s)$:

$$t_\Lambda(s) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\infty \frac{dk}{\pi} \frac{\cos(ks/\Lambda)}{1+k} \quad (3.1)$$

Nous allons étudier cette densité dans la section 3.4.

La comparaison de l'opérateur d'étalement discret T_ε avec la densité $t_\Lambda(s)$ du cas continu permet de trouver la relation suivante :

$$(T_\varepsilon)_{i,i+n} \approx at_\Lambda(na) \quad \text{avec} \quad \Lambda = \frac{a\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad (3.2)$$

On peut donc utiliser l'un pour approcher l'autre. Cette relation est obtenue analytiquement pour $\Lambda \gg a$. Les simulations numériques montrent que cette relation reste valable avec une bonne précision même pour Λ de l'ordre de a .

Notons que l'on peut étendre ce calcul direct pour une surface plane dans le cas multidimensionnel (voir annexe C.7). Au contraire, le traitement d'une surface complexe n'est pas réalisable par cette méthode. Dans la section suivante, nous allons présenter une approche plus générale du mouvement brownien partiellement réfléchi.

3.2 Mouvement brownien avec sauts

Dans cette section, nous allons introduire l'analogue continu des marches aléatoires avec réflexions. Cette approche peut être appelée *semi-continue* car les marches aléatoires sont déjà remplacées par le mouvement brownien, mais leurs réflexions sont prises en compte de manière discrète. Nous allons utiliser cette approche intermédiaire pour passer à une description purement continue au moyen du mouvement brownien partiellement réfléchi.

3.2.1 Mouvement brownien

Un processus stochastique W_t ($t \geq 0$), défini sur l'espace de probabilité¹ $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$, s'appelle *processus de Wiener* ou *mouvement brownien* issu de l'origine si [41] :

¹L'espace de probabilité se définit par trois ingrédients : l'espace des événements élémentaires (simples) Ω , la σ -algèbre des événements \mathcal{F} et la mesure probabiliste \mathbb{P} . Par définition, une σ -algèbre (une tribu) \mathcal{F} sur Ω , est une classe de parties de l'espace Ω , contenant l'ensemble vide \emptyset , qui est stable par complémentation et par réunions et intersections dénombrables.

- ses trajectoires sont continues presque sûrement (avec la probabilité 1) ;
- elles partent de l'origine presque sûrement : $\mathbb{P}\{W_0 = 0\} = 1$;
- leurs distributions adjointes sont :

$$\mathbb{P}\{W_{t_1} \in \Gamma_1, \dots, W_{t_n} \in \Gamma_n\} = \int_{\Gamma_1} dx_1 \dots \int_{\Gamma_n} dx_n g(0, x_1 ; t_1) g(x_1, x_2 ; t_2 - t_1) \dots g(x_{n-1}, x_n ; t_n - t_{n-1})$$

où $0 < t_1 < \dots < t_n$ sont des nombres réels, $\Gamma_1, \dots, \Gamma_n \subset \mathbb{R}$ sont des intervalles, et $g(x, x' ; t)$ est la densité gaussienne :

$$g(x, x' ; t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \exp \left[-\frac{(x - x')^2}{2t} \right], \quad x, x' \in \mathbb{R}, \quad t > 0 \quad (3.3)$$

Par définition, $g(0, x ; t)dx$ est la probabilité de trouver le mouvement brownien dans un voisinage dx du point x au moment t :

$$\mathbb{P}\{W_t \in (x, x + dx)\} = g(0, x ; t)dx \quad (3.4)$$

La collection $W_t = (W_t^1, \dots, W_t^d)$ de d processus de Wiener indépendants s'appelle *processus de Wiener d -dimensionnel* ou *mouvement brownien d -dimensionnel* issu de l'origine. Le processus translaté, $x + W_t$, est le mouvement brownien issu du point $x \in \mathbb{R}^d$ (dans la suite, on omet le mot « d -dimensionnel»²). Comme pour des marches aléatoires sur un réseau, on peut imaginer un marcheur qui se déplace dans l'espace en se dirigeant au hasard selon la loi probabiliste correspondante. En raison du rôle primordial joué en science par le mouvement brownien, il a été profondément étudié depuis le début du vingtième siècle [11, 82, 112, 115, 149].

Considérons un domaine ouvert borné² $\Omega \subset \mathbb{R}^d$. Le mouvement brownien W_t issu de l'origine permet de construire la *mesure harmonique* sur la frontière $\partial\Omega$. Pour un point $x \in \Omega$, on définit le temps d'arrêt \mathbb{T} sur la frontière $\partial\Omega$ comme :

$$\mathbb{T}^x = \inf\{t > 0 : (x + W_t) \in \partial\Omega\}$$

c'est-à-dire le premier moment où le mouvement brownien $(x + W_t)$ issu du point x atteint la frontière du domaine Ω . Pour tout ensemble A de la σ -algèbre borélienne³ $\mathcal{B}(\partial\Omega)$, on introduit sa mesure harmonique, $\omega_x\{A\}$, comme la probabilité que le mouvement brownien $(x + W_t)$ atteigne la frontière $\partial\Omega$ sur A :

$$\omega_x\{A\} = \mathbb{P}\{(x + W_{\mathbb{T}^x}) \in A\} \quad (3.5)$$

Cette mesure possède toutes les propriétés d'une mesure probabiliste. En particulier, la condition de normalisation $\omega_x\{\partial\Omega\} = 1$ est satisfaite. Par construction, la mesure harmonique est *induite* ou *engendrée* par le mouvement brownien.

²De la même façon, on peut considérer un problème extérieur où Ω est le complément d'un domaine borné. L'analyse suivante s'étend aux domaines plus généraux (voir la section 3.4 pour l'étude dans le cas du demi-espace).

³La σ -algèbre borélienne $\mathcal{B}(\partial\Omega)$ est engendrée par tous les ouverts de $\partial\Omega$.

Si la frontière $\partial\Omega$ est suffisamment régulière, la mesure harmonique possède une densité $\omega_x(s)$, c'est-à-dire que la mesure harmonique d'un élément infinitésimal ds de la frontière $\partial\Omega$ est proportionnelle à son aire ds , avec un coefficient $\omega_x(s)$:

$$\omega_x\{ds\} = \omega_x(s)ds$$

Cette densité est normalisée :

$$\int_{\partial\Omega} \omega_x(s)ds = 1$$

Notons que la densité de la mesure harmonique s'obtient à l'aide de la fonction de Green $G(x, x')$ du domaine Ω :

$$\omega_x(s) = \left[\frac{\partial}{\partial n'} G(x ; x') \right]_{|x'=s}, \quad x \in \Omega, \quad s \in \partial\Omega \quad (3.6)$$

où $\partial/\partial n'$ désigne la dérivée normale sur la frontière $\partial\Omega$. On rappelle que la fonction de Green $G(x, x')$ du domaine Ω résout le problème suivant (pour $x' \in \Omega$)⁴ :

$$\Delta G(x, x') = -\delta(x - x') \quad (x \in \Omega) \quad G(x, x') = 0 \quad (x \in \partial\Omega)$$

Si l'on connaît la fonction de Green $G(x, x')$ d'un domaine Ω , on peut trouver la solution $u(x)$ de l'équation de Laplace dans ce domaine avec la condition aux limites de Dirichlet $u = f$, pour une fonction f donnée :

$$u(x) = \int_{\partial\Omega} \left(\frac{\partial G(x, x')}{\partial n'} \right)_{x'=s'} f(s') ds'$$

On voit que la densité de la mesure harmonique $\omega_x(s)$ apparaît alors dans cette expression :

$$u(x) = \int_{\partial\Omega} \omega_x(s') f(s') ds' \quad (3.7)$$

Nous utiliserons cette relation par la suite.

3.2.2 Mouvement brownien avec sauts

Considérons un domaine ouvert borné $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ dont la frontière $\partial\Omega$ est lisse⁵. On construit un processus stochastique similaire aux marches aléatoires avec réflexions. Tout d'abord, on fixe la longueur Λ qui est un paramètre du problème, et on choisit une petite distance $a > 0$ arbitraire. On considère un mouvement brownien issu d'un point $x \in \Omega$. Dès qu'un marcheur aléatoire atteint la frontière $\partial\Omega$ en un point x' , il y a deux possibilités : soit le marcheur est absorbé par la frontière (c'est-à-dire que le processus s'arrête là) avec

⁴Dans cette expression, la fonction de Dirac δ doit être considérée au sens des distributions (voir annexe A.7).

⁵Comme l'on ne s'intéresse pas aux particularités mathématiques de ces objets, on ne les discute pas en détails. Par exemple, une frontière lisse est une frontière suffisamment régulière pour le problème considéré. Pour la définition suivante, cela correspond à une surface deux fois différentiable.

la probabilité :

$$\sigma = \frac{1}{1 + (\Lambda/a)}$$

soit il est réfléchi vers un point $x' + n(x')a$ avec la probabilité $\varepsilon = 1 - \sigma$. Le vecteur $n(x')$ représente la normale extérieure unitaire sur la frontière $\partial\Omega$ prise au point x' . Depuis ce point, le mouvement brownien reprend jusqu'au nouveau contact avec la frontière, où le choix se répète, etc. Le processus s'arrête dès que le marcheur est absorbé par la frontière. Ce processus est appelé *mouvement brownien avec sauts* car à chaque réflexion correspond un saut de distance a d'un point frontière x' à un point intérieur $x' + n(x')a$.

Il est intéressant de calculer la densité de probabilités $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)$ que le mouvement brownien avec sauts soit arrêté (absorbé) au voisinage infinitésimal ds d'un point frontière s . On peut utiliser la même idée que pour des marches aléatoires avec réflexions en calculant la contribution des trajectoires sans réflexion, avec une réflexion, avec deux réflexions, ... :

$$\begin{aligned} \omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)ds &= (1 - \varepsilon)\omega_x(s)ds + (1 - \varepsilon) \int_{\partial\Omega} [\omega_x(s_1)ds_1] \varepsilon [\omega_{s_1+n(s_1)a}(s)ds] + \\ & (1 - \varepsilon) \int_{\partial\Omega} \int_{\partial\Omega} [\omega_x(s_1)ds_1] \varepsilon [\omega_{s_1+n(s_1)a}(s_2)ds_2] \varepsilon [\omega_{s_2+n(s_2)a}(s)ds] + \dots \end{aligned}$$

L'opérateur intégral Q_a , qui associe à une fonction⁶ $f \in L^2(\partial\Omega)$ une autre fonction $g \in L^2(\partial\Omega)$,

$$g(s) = (Q_a f)(s) = \int_{\partial\Omega} ds' f(s') \omega_{s'+n(s')a}(s) \quad (3.8)$$

permet de réécrire la densité $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}$ comme :

$$\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s) = \int_{\partial\Omega} ds' T_{\Lambda}^{(a)}(s, s') \omega_x(s') \quad T_{\Lambda}^{(a)}(s', s) = \left[(1 - \varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} (\varepsilon Q_a)^n \right] (s', s) \quad (3.9)$$

Clairement, l'opérateur Q_a est un analogue continu de l'opérateur d'auto-transport brownien Q , tandis que $T_{\Lambda}^{(a)}(s, s')$ représente le noyau d'un opérateur qui est un analogue continu de l'opérateur d'étalement. En même temps, il faut souligner que l'opérateur Q_a n'est pas symétrique ce qui détruit l'analyse précédente liée à la décomposition spectrale de l'impédance⁷. Si l'on s'intéresse à la limite $a \rightarrow 0$, le noyau $\omega_{s+n(s)a}(s')$ tend vers la fonction de Dirac $\delta(s - s')$. Nous avons donc la même difficulté que dans le cas discret : l'opérateur Q_a tend vers l'identité lorsque $a \rightarrow 0$. Néanmoins, la densité de probabilités d'absorption $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}$ et le noyau $T_{\Lambda}^{(a)}(s, s')$ possèdent une limite non triviale, ce que nous allons voir dans la section 3.3.3. Pour l'instant, on peut se contenter de l'exemple suivant.

⁶Ici $L^2(\partial\Omega)$ est l'espace des fonctions mesurables de carré sommable qui agissent de $\partial\Omega$ dans \mathbb{R} .

⁷Si nécessaire, on peut légèrement modifier la définition (3.8) afin d'introduire explicitement la symétrie :

$$g(s) = (Q_a f)(s) = \int_{\partial\Omega} ds' f(s') \frac{1}{2} \left(\omega_{s+n(s)a}(s') + \omega_{s'+n(s')a}(s) \right)$$

Exemple du demi-plan

Si l'on considère le demi-plan supérieur \mathbb{R}_+^2 , la densité de la mesure harmonique $\omega_x(s)$, appelée *densité de Cauchy*, est égale à :

$$\omega_x(s) = \frac{1}{\pi} \frac{x_2}{(x_1 - s)^2 + (x_2)^2} \quad x = (x_1, x_2)$$

Le noyau de l'opérateur Q_a est donc $a(\pi[(s - s')^2 + a^2])^{-1}$. En calculant la transformée de Fourier de ce noyau, $[\mathcal{F}Q_a](k) = e^{-a|k|}$, on trouve que les puissances de cet opérateur s'écrivent dans l'espace de Fourier comme $[\mathcal{F}Q_a^n](k) = e^{-an|k|}$. Après avoir calculé la somme de la série géométrique dans l'expression (3.9), on obtient le noyau $T_\Lambda^{(a)}(s, s')$ en faisant la transformation de Fourier inverse :

$$T_\Lambda^{(a)}(s, s') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon e^{-a|k|}} e^{-ik(s-s')}$$

A la limite $a \rightarrow 0$, on obtient l'expression non triviale (3.1). La densité $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)$ peut être calculée par la convolution (3.9). Nous reviendrons sur ces quantités dans la section 3.4.

3.2.3 Passage formel à la limite continue

Il est utile de revenir à la représentation (3.7) d'une solution du problème de Dirichlet à l'aide de la densité de la mesure harmonique. Si l'on veut calculer la dérivée normale de cette solution, on peut la présenter comme :

$$\left(\frac{\partial u(x)}{\partial n} \right)_{x=s} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{a} \left[u(s) - u(s + n(s)a) \right]$$

Grâce à la condition aux limites $u = f$, le premier terme est égal à $f(s)$. En utilisant la représentation (3.7) pour le deuxième terme, on obtient :

$$\left(\frac{\partial u(x)}{\partial n} \right)_{x=s} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{a} \left[f(s) - \int_{\partial\Omega} ds' f(s') \omega_{s+n(s)a}(s') \right]$$

On s'aperçoit que le terme intégral ressemble fortement à l'image de la fonction f par l'opérateur Q_a . On peut formellement écrire :

$$\left(\frac{\partial u(x)}{\partial n} \right)_{x=s} \simeq \left(\lim_{a \rightarrow 0} \frac{I - Q_a}{a} \right) f(s)$$

Cette relation montre que la dérivée normale de la solution du problème de Dirichlet s'obtient en appliquant l'opérateur entre parenthèses à la fonction f issue de la condition aux limites. Cet opérateur mathématique \mathcal{M} porte le nom d'*opérateur de Dirichlet-Neumann*. Ainsi, bien que l'opérateur Q_a tende vers l'identité I à la limite continue, il existe une limite non triviale de l'opérateur $(I - Q_a)/a$.

Notons que cette approche «à la main» ne prétend pas à la rigueur. Pour autant, elle

permet d'identifier l'opérateur mathématique \mathcal{M} auquel il faut s'intéresser. Nous allons étudier cet opérateur au chapitre 4. La vraie justification de ce passage à la limite continue est présentée dans la section suivante où nous vérifions que le mouvement brownien avec sauts tend vers un autre processus stochastique, dit *mouvement brownien partiellement réfléchi*.

3.3 Mouvement brownien partiellement réfléchi

L'approche précédente par le mouvement brownien avec sauts donne une image intuitive des réflexions sur la frontière. De plus, nous avons identifié l'opérateur \mathcal{M} , candidat potentiel pour être l'analogue de l'opérateur d'auto-transport brownien pour un problème continu. Afin de justifier cette approche, on doit étudier le passage à la limite continue de manière rigoureuse. Au cours de cette section, nous allons donner une autre représentation du mouvement brownien avec sauts qui nous permettra de contourner certaines des difficultés précédentes.

3.3.1 Représentation alternative du mouvement brownien avec sauts

La difficulté essentielle du passage à la limite continue réside dans la définition locale du mouvement brownien avec sauts, car il faut suivre toutes les réflexions sur la frontière pour déterminer où le processus s'arrête. Afin de contourner cette difficulté, on peut étudier la distribution du nombre de réflexions sur la frontière avant l'absorption.

Soit \mathcal{N} une variable aléatoire dont la valeur est le nombre de réflexions du mouvement brownien avec sauts $W_t^{(a)}$ avant l'absorption. D'après la définition de ce processus, cette variable est distribuée selon la loi géométrique :

$$\mathbb{P}\{\mathcal{N} = n\} = (1 - \varepsilon)\varepsilon^n \quad (3.10)$$

On peut alors dire que notre processus avec probabilité de réflexion ε est équivalent à un mouvement brownien avec sauts permanents (dont la probabilité de réflexion est égale à 1), qui s'arrête à un moment aléatoire lorsque le nombre de réflexions excède une variable aléatoire \mathcal{N} distribuée selon (3.10). Par conséquent, on peut «oublier» les réflexions locales avec probabilité ε si l'on tient compte de l'effet cumulatif exprimé dans le nombre de réflexions.

Comme la probabilité de réflexion ε tend vers 1 lorsque a tend vers 0, le nombre moyen de réflexions tend vers l'infini. Il est donc utile d'introduire une variable normalisée $\chi = a\mathcal{N}$, dont la distribution est :

$$\mathbb{P}\{\chi > x\} = \sum_{n=\lceil x/a \rceil}^{\infty} \mathbb{P}\{\mathcal{N} = n\} \simeq \varepsilon^{x/a} \quad (3.11)$$

Chaque point de départ (après un saut) étant très proche de la frontière, le mouvement brownien se déplace à une distance moyenne de l'ordre de a . Par conséquent, la variable χ peut être considérée comme une taille caractéristique d'une région explorée par le mouvement brownien avec sauts avant l'absorption.

A la limite $a \rightarrow 0$, la distribution (3.11) tend vers une distribution exponentielle :

$$\mathbb{P}\{\chi > x\} \rightarrow \exp[-x/\Lambda] \quad (a \rightarrow 0) \quad (3.12)$$

On obtient alors un résultat important : pour a petit, le processus $W_t^{(a)}$ est un mouvement brownien avec sauts permanents qui s'arrête à un moment aléatoire lorsque le nombre de réflexions normalisé par a excède une variable aléatoire χ à distribution exponentielle (3.12).

Il est important que le nombre de réflexions soit *indépendant* du processus $W_t^{(a)}$. Ceci permet d'étudier la limite continue sans se soucier de la probabilité de réflexion ε . A la limite $a \rightarrow 0$, la distance des sauts devient de plus en plus petite. On peut donc vérifier que le mouvement brownien avec sauts permanents tend vers le *mouvement brownien réfléchi* (sur la frontière), un processus stochastique bien défini pour une frontière lisse. On peut aussi démontrer que le nombre de réflexions avant le temps t tend vers une variable aléatoire ℓ_t , dite *temps local*. Dans la suite, nous allons étudier le cas plane afin de présenter cette technique. Comme la frontière lisse peut être approchée localement par une frontière plane, la construction suivante doit pouvoir s'étendre à ce cas. Notons que la construction mathématique du mouvement brownien réfléchi pour une frontière lisse présente certaines difficultés techniques éludées ici⁸.

3.3.2 Temps local du mouvement brownien

Considérons un mouvement brownien unidimensionnel W_t issu de l'origine. Si l'on considère ce processus au cours du temps $t > 0$ fixe, on peut montrer que sa trajectoire croise l'origine une infinité de fois [82]. Afin de compter le temps que le mouvement brownien passe dans un point x jusqu'au moment t , Lévy a introduit une variable aléatoire appelée *temps local du mouvement brownien*. Pour un nombre quelconque $a > 0$ et $n = 2, 3, \dots$, on définit les variables aléatoires suivantes :

$$\begin{aligned} \tau_1^a &= \inf\{ t > 0 : W_t = a \} , & \tau_1^0 &= \inf\{ t > \tau_1^a : W_t = 0 \} \\ \tau_n^a &= \inf\{ t > \tau_{n-1}^0 : W_t = a \} , & \tau_n^0 &= \inf\{ t > \tau_{n-1}^a : W_t = 0 \} \end{aligned}$$

(Fig. 3.1). On peut ensuite définir le nombre d'intersections de l'intervalle $(0, a)$ avec le mouvement brownien avant le moment t :

$$\mathcal{N}(t, a) = \sup\{ n \in \mathbb{Z}_+ : \tau_n^0 \leq t \} \quad (3.13)$$

Lévy a démontré⁹ que ce nombre, normalisé par la distance a , possède une limite non triviale ℓ_t , dit *temps local du mouvement brownien* (au point 0) :

$$\lim_{a \rightarrow 0} 2a\mathcal{N}(t, a) = \ell_t$$

⁸La présentation ci-dessus n'est pas une *démonstration* rigoureuse au sens mathématique. Les arguments donnés ci-dessus fournissent simplement une *justification* du passage à la limite continue dans le formalisme discret de l'opérateur d'auto-transport brownien, qui est suffisante pour notre travail.

⁹Pour les détails, voir [11, 64, 82]. Notons que l'on peut donner une définition plus générale du temps local, en particulier, pour d'autres processus stochastiques.

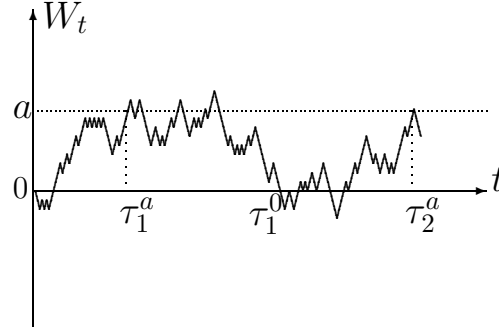


FIG. 3.1 – Définition des temps τ_n^a et τ_n^0 quand le mouvement brownien croise le niveau a et l'axe horizontal (niveau 0).

Cette limite doit être considérée au sens probabiliste : la variable aléatoire $2a\mathcal{N}(t,a)$ tend vers ℓ_t avec la probabilité 1 (presque sûr).

Cette construction peut être appliquée à notre cas si l'on définit les mêmes quantités pour $W_t = a$ et $W_t = -a$ (au lieu de $W_t = 0$). Comme l'on ne change que la longueur de l'intervalle ($2a$ au lieu de a), le nouveau nombre d'intersections $\tilde{\mathcal{N}}(t,a)$ obéit à la même loi limite (avec probabilité 1) :

$$\lim_{a \rightarrow 0} a\tilde{\mathcal{N}}(t,a) = \ell_t$$

Il reste à dire que le processus $|W_t|$ s'appelle *mouvement brownien réfléchi* (à l'origine). Ce processus s'obtient par réflexion par rapport à l'origine de la partie négative du mouvement brownien simple. Par conséquent, $a\tilde{\mathcal{N}}(t,a)$ est le nombre de réflexions, normalisé par a , à l'origine. On conclut donc que ce nombre possède une limite bien définie qui est le temps local du mouvement brownien. Le temps local considéré comme une fonction de t représente un processus stochastique *non décroissant*.

Si l'on considère un mouvement brownien réfléchi sur une surface lisse, on peut appliquer le même raisonnement. Pour une frontière lisse $\partial\Omega$, on introduit une surface décalée à la distance a à l'intérieur du domaine Ω . Ensuite, on définit la suite des temps d'arrêt τ_n^a et τ_n^0 quand le mouvement brownien réfléchi atteint la surface $\partial\Omega_a$ et la frontière $\partial\Omega$:

$$\begin{aligned} \tau_1^a &= \inf\{ t > 0 : W_t \in \partial\Omega_a \}, & \tau_1^0 &= \inf\{ t > \tau_1^a : W_t \in \partial\Omega \} \\ \tau_n^a &= \inf\{ t > \tau_{n-1}^0 : W_t \in \partial\Omega_a \}, & \tau_n^0 &= \inf\{ t > \tau_{n-1}^a : W_t \in \partial\Omega \} \end{aligned}$$

Le nombre $\mathcal{N}(t,a)$ de passages à travers la couche frontière d'épaisseur a avant le temps t se définit par la même relation (3.13). Après multiplication par a , on prend la limite $a \rightarrow 0$, ce qui nous donne le temps local ℓ_t du mouvement brownien réfléchi passé sur la frontière. Dans la section 3.4, nous allons appliquer cette technique à un demi-espace.

3.3.3 Mouvement brownien partiellement réfléchi

Il nous reste à combiner les résultats précédents afin d'aboutir à une définition complète. Soit $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ un domaine ouvert borné de frontière lisse (deux fois différentiable). Le mouvement brownien réfléchi (sur la frontière), qui s'arrête à un moment aléatoire lorsque son temps local ℓ_t excède une variable indépendante χ distribuée selon la loi exponentielle (3.12), s'appelle *mouvement brownien partiellement réfléchi*. Ce processus stochastique est associé au domaine Ω et caractérisé par le point de départ et la longueur Λ dans

la loi (3.12). D'après notre raisonnement précédent, le mouvement brownien avec sauts tend vers le mouvement brownien partiellement réfléchi lorsque a tend vers 0. De plus, l'analogie profonde entre les marches aléatoires et le mouvement brownien suggère que les marches aléatoires avec réflexions introduites au chapitre 1 et étudiées au chapitre 2 tendent aussi vers le mouvement brownien partiellement réfléchi.

Nous rappelons que la mesure harmonique est *induite* par le mouvement brownien. En répétant la même procédure, on peut construire une autre mesure $\omega_{x,\Lambda}$ induite par le mouvement brownien partiellement réfléchi X_t dite *mesure harmonique étalée*. Pour tout ensemble A de la σ -algèbre borélienne $\mathcal{B}(\partial\Omega)$, on définit sa mesure comme la probabilité que ce processus issu d'un point $x \in \Omega$ s'arrête sur A :

$$\omega_{x,\Lambda}\{A\} = \mathbb{P}\{X_{\mathbb{T}_\Lambda^x} \in A\}, \quad \mathbb{T}_\Lambda^x = \inf\{t > 0 : \ell_t = \chi\}$$

On peut vérifier que la mesure harmonique étalée est normalisée : $\omega_{x,\Lambda}\{\partial\Omega\} = 1$. Comme la frontière $\partial\Omega$ doit être lisse pour que l'on puisse construire le mouvement brownien partiellement réfléchi, la mesure harmonique étalée possède une densité : la probabilité de s'arrêter sur un voisinage infinitésimal ds d'un point frontière s est proportionnelle à ds :

$$\omega_{x,\Lambda}\{ds\} = \omega_{x,\Lambda}(s)ds$$

La normalisation de la mesure implique :

$$\int_{\partial\Omega} \omega_{x,\Lambda}(s)ds = 1$$

Notons que cette densité s'obtient à la limite continue $a \rightarrow 0$ à partir de la densité de probabilités d'absorption $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)$ présentée dans la section 3.2.2. Les propriétés de la mesure harmonique étalée pour une surface plane seront déduites dans la section suivante. L'étude de ses propriétés pour des frontières plus complexes sera présentée au chapitre 6.

Le point de départ du mouvement brownien partiellement réfléchi x ne doit pas nécessairement appartenir à l'intérieur du domaine Ω . En prenant x sur la frontière, on définit le noyau $T_\Lambda(s,s')$ d'un opérateur intégral T_Λ agissant de $L^2(\partial\Omega)$ dans $L^2(\partial\Omega)$:

$$T_\Lambda(s,s') = \omega_{s,\Lambda}(s') \quad (s,s' \in \partial\Omega)$$

Par définition, $T_\Lambda(s,s')ds'$ est donc la probabilité que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu du point frontière s soit arrêté (absorbé) au voisinage infinitésimal ds' du point frontière s' .

Par ailleurs, la substitution du point x pris sur la frontière dans l'expression (3.9) pour la densité $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)$ conduit à :

$$T_\Lambda^{(a)}(s,s') = \omega_{s,\Lambda}^{(a)}(s')$$

où $T_\Lambda^{(a)}(s,s')$ est le noyau de l'opérateur d'étalement pour le mouvement brownien avec sauts. Comme les densités $\omega_{s,\Lambda}^{(a)}(s')$ tendent vers la densité de la mesure harmonique étalée $\omega_{s,\Lambda}(s')$ à la limite continue ($a \rightarrow 0$), on obtient le résultat important :

$$T_\Lambda(s,s') = \lim_{a \rightarrow 0} T_\Lambda^{(a)}(s,s') \quad (3.14)$$

c'est-à-dire que l'opérateur intégral T_Λ est l'opérateur d'étalement continu. En particulier, la densité de la mesure harmonique étalée $\omega_{x,\Lambda}(s)$ s'obtient comme l'image de la densité de la mesure harmonique $\omega_x(s)$ par cet opérateur :

$$\omega_{x,\Lambda}(s) = \int_{\partial\Omega} \omega_x(s') T_\Lambda(s',s) ds'$$

Le sens probabiliste de cette expression est clair : le mouvement brownien atteint d'abord la frontière $\partial\Omega$ pour la première fois au voisinage infinitésimal ds' d'un point frontière s' , et ensuite des réflexions multiples lui permettent d'arriver au point frontière s où il s'arrête. Par conséquent, il suffit de déterminer le noyau de l'opérateur d'étalement T_Λ pour reconstruire toute la densité de la mesure harmonique étalée. Nous reviendrons sur cette question au chapitre 4.

La construction du mouvement brownien partiellement réfléchi pour un domaine quelconque est une procédure assez complexe et délicate. Pour notre travail, seulement l'existence d'un tel processus dans le cas général est importante, car elle justifie le passage à la limite continue. Dans la suite, nous allons présenter l'étude d'une surface plane pour laquelle des résultats quantitatifs peuvent être déduits analytiquement.

3.4 Etude d'une surface plane

3.4.1 Mouvement brownien dans un demi-espace

Considérons le mouvement brownien d -dimensionnel $W_t = (W_t^1, W_t^2, \dots, W_t^d)$ issu d'un point x du demi-espace supérieur $\mathbb{R}_+^d = \{ x \in \mathbb{R}^d : x_d > 0 \}$. Durant ce mouvement stochastique, il y a un moment aléatoire \mathbb{T}^x (temps d'arrêt) où le marcheur atteint le hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$ pour la première fois :

$$\mathbb{T}^x = \inf \{ t > 0 : W_t^d = 0 \}$$

Le calcul de la distribution du temps d'arrêt \mathbb{T}^x est relativement facile [11, 64] :

$$\mathbb{P} \{ \mathbb{T}^x \in (t, t + dt) \} = dt \frac{x_d}{\sqrt{2\pi} t^{3/2}} e^{-x_d^2/2t}$$

Cherchons maintenant la probabilité que ce mouvement d -dimensionnel s'arrête au voisinage infinitésimal d'un point frontière $(s_1, \dots, s_{d-1}) \in \partial\mathbb{R}_+^d$. D'après la définition (3.5), la densité de cette probabilité est la densité de la mesure harmonique. Les mouvements browniens latéraux W_t^1, \dots, W_t^{d-1} et le mouvement brownien orthogonal W_t^d étant indépendants, cette probabilité s'obtient comme :

$$\begin{aligned} & \mathbb{P} \left\{ W_{\mathbb{T}^x}^1 \in (s_1, s_1 + ds_1), \dots, W_{\mathbb{T}^x}^{d-1} \in (s_{d-1}, s_{d-1} + ds_{d-1}) \right\} = \\ & = \int_0^\infty \mathbb{P} \{ \mathbb{T}^x \in (t, t + dt) \} \mathbb{P} \left\{ W_t^1 \in (s_1, s_1 + ds_1), \dots, W_t^{d-1} \in (s_{d-1}, s_{d-1} + ds_{d-1}) \right\} \end{aligned}$$

Le deuxième facteur se simplifie car tous les W_t^k sont indépendants entre eux :

$$\mathbb{P}\left\{ W_t^1 \in (s_1, s_1 + ds_1) , \dots , W_t^{d-1} \in (s_{d-1}, s_{d-1} + ds_{d-1}) \right\} = \prod_{k=1}^{d-1} \mathbb{P}\{ W_t^k \in (s_k, s_k + ds_k) \}$$

où les probabilités du produit sont déterminées par la définition du mouvement brownien (voir section 3.2.1) :

$$\mathbb{P}\{ W_t \in (s_k, s_k + ds_k) \} = ds_k \frac{e^{-(s_k - x_k)^2/2t}}{\sqrt{2\pi t}}$$

En l'intégrant, on obtient la densité de la mesure harmonique :

$$\omega_x(s_1, \dots, s_{d-1}) = \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{d/2}} \frac{x_d}{[(x_1 - s_1)^2 + \dots + (x_{d-1} - s_{d-1})^2 + (x_d)^2]^{d/2}} \quad (3.15)$$

Cette densité est fréquemment appelée *densité de Cauchy généralisée*. Il est utile d'introduire une représentation pour cette densité dans l'espace de Fourier :

$$\omega_x(s_1, \dots, s_{d-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1 \dots dk_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} e^{-i[k_1(x_1 - s_1) + \dots + k_{d-1}(x_{d-1} - s_{d-1})]} e^{-x_d |k|} \quad (3.16)$$

où $|k| = \sqrt{k_1^2 + \dots + k_{d-1}^2}$. Nous allons utiliser cette expression dans la suite.

3.4.2 Mouvement brownien partiellement réfléchi

L'avantage particulier du demi-espace réside dans la possibilité de construire le mouvement brownien réfléchi (sur l'hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$) de manière explicite. En effet, si l'on prend le mouvement brownien d -dimensionnel $W_t = (W_t^1, \dots, W_t^d)$, il suffit de remplacer la dernière composante par le mouvement brownien réfléchi unidimensionnel $|W_t^d|$. On trouve donc que le processus stochastique $(W_t^1, W_t^2, \dots, |W_t^d|)$ est le mouvement brownien réfléchi (sur l'hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$). Les processus W_t^k étant indépendants, on peut utiliser le temps local ℓ_t construit plus haut pour un mouvement brownien unidimensionnel.

En introduisant une variable aléatoire χ distribuée selon la loi exponentielle (3.12) avec un paramètre Λ , on répète la définition du mouvement brownien partiellement réfléchi donnée dans la sous-section 3.3.3 : c'est le mouvement brownien réfléchi conditionné à s'arrêter à un moment aléatoire lorsque le temps local ℓ_t excède la variable aléatoire χ . Par la suite, nous allons étudier ce processus stochastique.

3.4.3 Distribution des temps d'absorption

Afin de procéder à l'analyse, on introduit le temps d'arrêt \mathbb{T}_Λ^0 , lorsque le temps local ℓ_t atteint la variable aléatoire χ distribuée selon la loi exponentielle (3.12) avec le paramètre positif Λ :

$$\mathbb{T}_\Lambda^0 = \inf\{ t > 0 : \ell_t = \chi \} \quad (3.17)$$

(nous rappelons que ℓ_t est non décroissant). On cherche la densité $\rho_\Lambda(t)$ de la distribution $\mathbb{P}\{ \mathbb{T}_\Lambda^0 \in (t, t+dt) \}$:

$$\mathbb{P}\{ \mathbb{T}_\Lambda^0 \in (t, t+dt) \} = \rho_\Lambda(t) dt$$

Grâce au fait que la variable aléatoire χ est indépendante du processus W_t (et de ℓ_t par conséquent), on peut représenter cette probabilité comme :

$$\mathbb{P}\{ \mathbb{T}_\Lambda^0 \in (t, t+dt) \} = \int_0^\infty \mathbb{P}\left\{ \inf\{\tau > 0 : \ell_\tau = z\} \in (t, t+dt) \right\} \mathbb{P}\{ \chi \in (z, z+dz) \} \quad (3.18)$$

Le premier facteur est la distribution du temps local inverse donnée dans [11] :

$$\mathbb{P}\left\{ \inf\{\tau > 0 : \ell_\tau = z\} \in (t, t+dt) \right\} = dt \frac{z e^{-z^2/2t}}{\sqrt{2\pi} t^{3/2}} \quad (3.19)$$

Le deuxième facteur s'exprime à l'aide de la loi exponentielle de la variable χ :

$$\mathbb{P}\{ \chi \in (z, z+dz) \} = dz \Lambda^{-1} \exp[-z/\Lambda] \quad (3.20)$$

La substitution des expressions (3.19) et (3.20) dans (3.18) conduit à la densité de la distribution de temps d'absorption :

$$\rho_\Lambda(t) = \int_0^\infty \frac{z e^{-z^2/2t} e^{-z/\Lambda}}{\Lambda \sqrt{2\pi} t^{3/2}} dz \quad (3.21)$$

Cette intégrale s'exprime à l'aide d'une fonction spéciale :

$$\rho_\Lambda(t) = \frac{1}{2\Lambda^2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t/2\Lambda^2}} - \mathcal{K}\left(\sqrt{t/2\Lambda^2}\right) \right] \quad (3.22)$$

où $\mathcal{K}(z)$ est la fonction gaussienne d'erreur :

$$\mathcal{K}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{(z^2)} \int_z^\infty e^{-x^2} dx = \exp(z^2) [1 - \operatorname{erf}(z)]$$

En utilisant les développements en série de la fonction $\mathcal{K}(z)$ au voisinage de 0 et de ∞ :

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(z) &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} z + z^2 - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} z^3 + O(z^4) & (z \rightarrow 0) \\ \mathcal{K}(z) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1} - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} z^{-3} + \frac{3}{4\sqrt{\pi}} z^{-5} + O(z^{-7}) & (z \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

on obtient le comportement asymptotique de la densité $\rho_\Lambda(t)$ pour $t \rightarrow 0$ et $t \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \rho_\Lambda(t) &\sim (\sqrt{2\pi}\Lambda)^{-1} t^{-1/2} & t \rightarrow 0 \quad (t/2\Lambda^2 \ll 1) \\ \rho_\Lambda(t) &\sim (\sqrt{2\pi}/\Lambda)^{-1} t^{-3/2} & t \rightarrow \infty \quad (t/2\Lambda^2 \gg 1) \end{aligned}$$

Rôle du coefficient de diffusion

Dans les calculs précédents, nous avons supposé le coefficient de diffusion D égal à 1. Afin d'inclure ce coefficient dans les expressions, il suffit d'effectuer une analyse dimensionnelle, sans répéter les calculs. En remplaçant le temps t adimensionné par $2Dt$, nous définissons un temps caractéristique :

$$t_{\Lambda,(dif)} = \Lambda^2/D$$

On peut alors réécrire l'expression (3.22) comme :

$$\rho_{\Lambda}(t) = \frac{1}{t_{\Lambda,(dif)}} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t/t_{\Lambda,(dif)}}} - \mathcal{K} \left(\sqrt{t/t_{\Lambda,(dif)}} \right) \right]$$

Le comportement asymptotique de la densité $\rho_{\Lambda}(t)$ devient :

$$\begin{aligned} \rho_{\Lambda}(t) &\sim (\sqrt{\pi} t_{\Lambda,(dif)})^{-1} \left(\frac{t}{t_{\Lambda,(dif)}} \right)^{-1/2} & (t \ll t_{\Lambda,(dif)}) \\ \rho_{\Lambda}(t) &\sim (2\sqrt{\pi} t_{\Lambda,(dif)})^{-1} \left(\frac{t}{t_{\Lambda,(dif)}} \right)^{-3/2} & (t \gg t_{\Lambda,(dif)}) \end{aligned}$$

L'introduction du coefficient de diffusion étant une procédure très simple, on n'écrira dorénavant pas ce coefficient dans les expressions afin de les alléger.

3.4.4 Distribution des probabilités d'absorption

Nous allons maintenant calculer la densité de probabilités $t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) ds_1 \dots ds_{d-1}$ que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu de l'origine s'arrête au voisinage infinitésimal $ds_1 \dots ds_{d-1}$ d'un point frontière $(s_1, \dots, s_{d-1}) \in \partial \mathbb{R}_+^d$:

$$t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) ds_1 \dots ds_{d-1} = \mathbb{P} \left\{ W_{\mathbb{T}_{\Lambda}^0}^1 \in (s_1, s_1 + ds_1) , \dots , W_{\mathbb{T}_{\Lambda}^0}^{d-1} \in (s_{d-1}, s_{d-1} + ds_{d-1}) \right\}$$

où le temps d'arrêt \mathbb{T}_{Λ}^0 est défini par (3.17). Comme les processus W_t^1, \dots, W_t^{d-1} ne dépendent pas de la variable aléatoire \mathbb{T}_{Λ}^0 (les mouvements latéraux et le mouvement orthogonal sont indépendants), on représente cette probabilité par :

$$\begin{aligned} &\mathbb{P} \left\{ W_{\mathbb{T}_{\Lambda}^0}^1 \in (s_1, s_1 + ds_1), \dots , W_{\mathbb{T}_{\Lambda}^0}^{d-1} \in (s_{d-1}, s_{d-1} + ds_{d-1}) \right\} = \\ &= \int_0^{\infty} \mathbb{P} \left\{ W_t^1 \in (s_1, s_1 + ds_1), \dots , W_t^{d-1} \in (s_{d-1}, s_{d-1} + ds_{d-1}) \right\} \mathbb{P} \{ \mathbb{T}_{\Lambda}^0 \in (t, t + dt) \} \end{aligned}$$

Le premier facteur a été déjà calculé dans la sous-section 3.4.1, tandis que le deuxième facteur est donné par (3.22). En intégrant, on obtient donc :

$$t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \int_0^{\infty} dt \frac{\rho_{\Lambda}(t)}{(2\pi t)^{(d-1)/2}} \exp\left[-\frac{1}{2t} \sum_{i=1}^{d-1} s_i^2\right]$$

La substitution de l'expression (3.21) pour la densité $\rho_{\Lambda}(t)$ conduit à :

$$t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{d/2} \Lambda} \int_0^{\infty} dz \frac{z e^{-z/\Lambda}}{[s_1^2 + \dots + s_{d-1}^2 + z^2]^{d/2}} \quad (3.23)$$

L'application de la représentation (3.16) permet de trouver une forme alternative :

$$t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1 \dots dk_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \frac{e^{-i[k_1 s_1 + \dots + k_{d-1} s_{d-1}]}}{1 + \Lambda |k|} \quad (3.24)$$

Propriétés générales de la densité d'absorption

On peut vérifier que la densité $t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$ possède les propriétés suivantes :

- Elle est normalisée :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \dots ds_{d-1} t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = 1$$

- Lorsque le paramètre Λ tend vers 0, cette densité tend vers la fonction δ de Dirac :

$$t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) \rightarrow \delta(s_1) \dots \delta(s_{d-1})$$

- La densité $t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$ est invariante par rotation dans l'hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$. Par conséquent, cette fonction ne dépend que du rayon $r = \sqrt{s_1^2 + \dots + s_{d-1}^2}$.

Si l'on considère la densité d'absorption $t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$ à la limite $\Lambda \rightarrow \infty$, on trouve que son comportement asymptotique peut être représenté par la fonction $\tilde{t}_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$, qui est égale à la densité de la mesure harmonique :

$$\tilde{t}_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \omega_{(0,0,\dots,\Lambda)}(s_1, \dots, s_{d-1}) \quad (3.25)$$

Autrement dit, dans ce cas la densité $t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$ présente le même comportement asymptotique que la densité de la mesure harmonique.

Il est utile de représenter la densité $t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$ comme :

$$t_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \eta_d \left(\frac{1}{\Lambda} \sqrt{s_1^2 + \dots + s_{d-1}^2} \right) \tilde{t}_{\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$$

où la fonction $\eta_d(z)$ est donc :

$$\eta_d(z) = (1 + z^2)^{d/2} \int_0^\infty \frac{t e^{-t} dt}{(t^2 + z^2)^{d/2}} \quad (3.26)$$

Grâce à sa définition, cette fonction tend vers 1 lorsque $z \rightarrow \infty$. Plus précisément, on trouve :

$$\eta_d(z) = 1 - \frac{5d}{2} z^{-2} + O(z^{-4}) \quad \text{lorsque } z \rightarrow \infty$$

Le comportement asymptotique de cette fonction au voisinage de 0 est :

$$\eta_d(z) \sim \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{d/2}} \cdot \begin{cases} z^{2-d}, & d > 2, \\ \ln z, & d = 2, \end{cases} \quad \text{lorsque } z \rightarrow 0$$

Par conséquent, la densité $t_\Lambda(s_1, \dots, s_{d-1})$ diverge lorsque le point (s_1, \dots, s_{d-1}) s'approche de l'origine.

Noyau de l'opérateur d'étalement

Dans la sous-section 3.1, nous avons montré par un calcul direct que l'opérateur d'étalement discret T_ε tend vers un opérateur intégral T_Λ défini par le noyau $T_\Lambda(s, s')$ (voir l'expression (3.1)). Ce calcul direct bidimensionnel présenté dans l'annexe C.7 peut être refait pour le cas plane en dimension d quelconque. Par conséquent, l'opérateur d'étalement continu T_Λ est un opérateur intégral défini par le noyau :

$$T_\Lambda(s, s') = t_\Lambda(s - s')$$

Ce résultat traduit l'observation simple : le mouvement brownien partiellement réfléchi est invariant par translation dans l'hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$. Par conséquent, si l'on s'intéresse à un mouvement issu d'un point frontière quelconque (distinct de l'origine), il suffit d'effectuer une translation dans l'hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$.

Densité de la mesure harmonique étalée

Les calculs précédents ont été réalisés pour un mouvement brownien partiellement réfléchi issu de l'origine. Si le mouvement part d'un point $x \in \mathbb{R}_+^d$, on obtient la densité de la mesure harmonique étalée $\omega_{x,\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1})$ par application de l'opérateur d'étalement continu à la densité de la mesure harmonique $\omega_x(s_1, \dots, s_{d-1})$. En pratique, il faut calculer la convolution de la densité $\omega_x(s_1, \dots, s_{d-1})$ avec le noyau $T_\Lambda(s_1, \dots, s_{d-1} ; s'_1, \dots, s'_{d-1}) = t_\Lambda(s'_1 - s_1, \dots, s'_{d-1} - s_{d-1})$:

$$\omega_{x,\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds'_1 \dots ds'_{d-1} \omega_x(s'_1, \dots, s'_{d-1}) t_\Lambda(s'_1 - s_1, \dots, s'_{d-1} - s_{d-1})$$

En utilisant encore une fois la représentation (3.16) pour la densité de la mesure harmonique, on obtient :

$$\omega_{x,\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1 \dots dk_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \exp \left[-i \sum_{j=1}^{d-1} k_j (x_j - s_j) \right] \frac{e^{-x_d |k|}}{1 + \Lambda |k|}$$

On vérifie que la densité de la mesure harmonique étalée possède les propriétés suivantes :

- Elle est normalisée :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \dots ds_{d-1} \omega_{x,\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = 1$$

- Lorsque Λ tend vers 0, cette densité tend vers la densité de la mesure harmonique :

$$\omega_{x,\Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) \rightarrow \omega_x(s_1, \dots, s_{d-1}) \quad \text{lorsque } \Lambda \rightarrow 0$$

- Elle est invariante par translation dans l'hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$:

$$\omega_{(x_1, \dots, x_d), \Lambda}(s_1, \dots, s_{d-1}) = \omega_{(0, \dots, 0, x_d), \Lambda}(s_1 - x_1, \dots, s_{d-1} - x_{d-1})$$

Probabilité d'absorption sur un disque

Il est intéressant aussi d'introduire la probabilité d'arrêt (absorption) du mouvement brownien partiellement réfléchi issu de l'origine sur un disque B_r^{d-1} de rayon r , centré à l'origine :

$$B_r^{d-1} = \{ (x_1, \dots, x_d) \in \mathbb{R}^d : x_1^2 + \dots + x_{d-1}^2 \leq r^2, x_d = 0 \}$$

En utilisant la densité $t_\Lambda(s_1, \dots, s_{d-1})$ représentée sous la forme (3.23), on obtient :

$$\mathcal{P}_\Lambda(r) = \frac{2 \Gamma(\frac{d}{2})}{\Gamma(\frac{d-1}{2}) \sqrt{\pi}} \int_0^\infty t e^{-t} dt \int_0^{r/\Lambda} \frac{x^{d-2} dx}{[x^2 + t^2]^{d/2}} \quad (3.27)$$

Cette probabilité met en évidence la capacité du mouvement brownien partiellement réfléchi à se déplacer loin de son point de départ.

3.4.5 Proportion des trajectoires aplaties

Le fait que le mouvement brownien partiellement réfléchi revienne infiniment au voisinage du point frontière de premier contact pourrait faire penser que la plupart des trajectoires ont lieu très proche de la frontière. Cette impression, aussi confortée si l'on considère un mouvement brownien avec sauts où la distance d'un saut tend vers 0 à la limite continue $a \rightarrow 0$, est en réalité fausse. La véritable question est de savoir quelle proportion des trajectoires passent près de la frontière, notion qui revêt également une grande importance pour les applications physiques. Pour y répondre, on peut introduire une barrière absorbante à une distance h de la frontière. Si le mouvement brownien par-

tiellement réfléchi l'atteint, il s'arrête. Dans notre cas plane, cette barrière est représentée par l'hyperplan $\{x \in \mathbb{R}^d : x_d = h\}$. Par conséquent, il suffit d'étudier comment cette condition d'absorption modifie les caractéristiques du mouvement brownien partiellement réfléchi *unidimensionnel*. En particulier, il faut recalculer la distribution de temps d'absorption $\rho_\Lambda(t)$ (voir section 3.4.3). Afin d'éviter ces calculs assez fastidieux, nous utilisons le passage direct de l'opérateur d'étalement discret T_ε à l'opérateur d'étalement continu T_Λ (voir annexe C.7). Comme le noyau $T_\Lambda(s, s')$ de cet opérateur est égal à la densité $t_\Lambda(s)$, on peut utiliser l'expression (C.17) pour la trouver :

$$t_\Lambda^{(h)}(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1 \dots dk_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \frac{e^{-i[k_1 s_1 + \dots + k_{d-1} s_{d-1}]}}{1 + \Lambda|k| \coth(h|k|)} \quad |k| = \sqrt{k_1^2 + \dots + k_{d-1}^2} \quad (3.28)$$

Il est facile de vérifier que $t_\Lambda^{(h)}(s)$ tend vers la densité $t_\Lambda(s)$ lorsque $h \rightarrow \infty$ comme attendu. La présence d'une barrière absorbante à la distance h apparaît dans le facteur supplémentaire $\coth(h|k|)$. Si l'on intègre sur toute la frontière $\partial\mathbb{R}_+^d$, on obtient la probabilité que le mouvement brownien partiellement réfléchi, issu de l'origine, soit arrêté (absorbé) sur la frontière sans avoir rencontré la barrière :

$$\int_{\partial\mathbb{R}_+^d} t_\Lambda^{(h)}(s) ds = \frac{1}{1 + \Lambda/h}$$

Par exemple, la moitié des trajectoires ne croisent pas la barrière à distance $h = \Lambda$. En revanche, la «proportion» des trajectoires *aplaties* qui sont très proche de la frontière (c'est-à-dire, pour lesquelles la distance h est très petite par rapport à l'échelle Λ) est proportionnelle à $h/\Lambda \ll 1$.

Notons que l'expression (3.28) est une transformation de Fourier inverse de la fonction $[1 + \Lambda|k| \coth(h|k|)]^{-1}$ *invariante* par rotation. L'utilisation des coordonnées sphériques permet de réduire l'intégration multiple à une seule intégrale suivante :

$$t_\Lambda^{(h)}(s) = \frac{\sqrt{2} \Gamma(d-2)}{\Gamma(\frac{d-1}{2}) \Gamma(\frac{d-2}{2}) (8\pi)^{\frac{d-2}{2}}} \frac{1}{r^{(d-3)/2}} \int_0^\infty dk \frac{k^{\frac{d-1}{2}} J_{\frac{d-3}{2}}(kr)}{1 + \Lambda k \coth(kh)} \quad r = \sqrt{s_1^2 + \dots + s_{d-1}^2} \quad (3.29)$$

où $J_\nu(z)$ est la fonction de Bessel du premier type¹⁰. Cette expression est plus commode pour les calculs numériques.

Dans les deux sous-sections suivantes, nous allons étudier certaines des caractéristiques précédentes pour les cas particuliers $d = 2$ et $d = 3$.

¹⁰La fonction de Bessel $J_\nu(z)$ du premier type peut être définie par la série suivante [47] :

$$J_\nu(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(n + \nu + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2n+\nu}$$

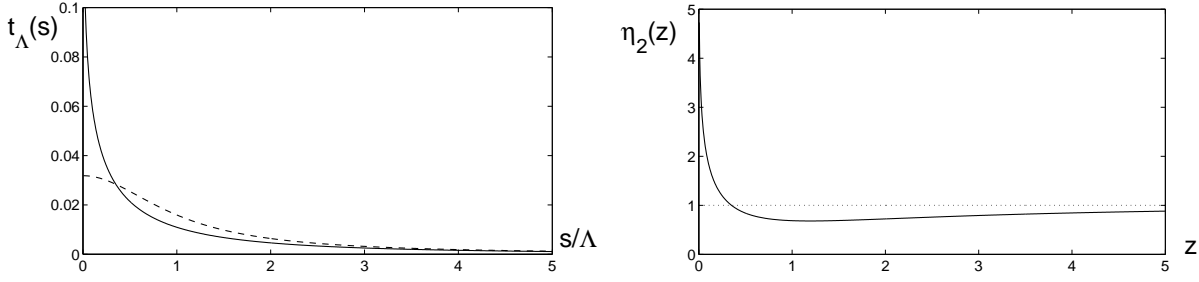


FIG. 3.2 – A gauche : la densité exacte $t_\Lambda(s)$ (trait plein) et son approximation $\tilde{t}_\Lambda(s)$ (tirets), calculées pour $\Lambda = 10$; à droite : la fonction $\eta_2(z)$, représentant le rapport entre ces deux densités, ne dépend que du rapport $z = s/\Lambda$.

3.4.6 Cas bidimensionnel

Dans le cas bidimensionnel, l'expression (3.23) pour $t_\Lambda(s)$ s'écrit :

$$t_\Lambda(s) = \frac{1}{\pi\Lambda} \int_0^\infty \frac{z e^{-z} dz}{z^2 + (s/\Lambda)^2}$$

L'utilisation de l'expression alternative (3.24) conduit à la relation¹¹ (3.1) obtenue par le calcul direct dans la section 3.1. Du point de vue pratique, la forme ci-dessus est plus facile à manipuler.

Le comportement asymptotique de la densité $t_\Lambda(s)$ lorsque $s \rightarrow \infty$ s'écrit explicitement comme :

$$t_\Lambda(s) \sim \tilde{t}_\Lambda(s) \quad \tilde{t}_\Lambda(s) = \frac{\Lambda}{\pi(s^2 + \Lambda^2)}$$

La fonction $\tilde{t}_\Lambda(s)$ devient une bonne approximation de la densité $t_\Lambda(s)$ à partir de $(s/\Lambda) \gtrsim 10$ (Fig. 3.2). Notons que $\tilde{t}_\Lambda(s)$ est, en effet, la densité de la mesure harmonique (la densité de Cauchy) pour le mouvement brownien issu du point $(0, \Lambda)$.

Le comportement asymptotique de la densité $t_\Lambda(s)$ lorsque $s \rightarrow 0$ est :

$$t_\Lambda(s) \sim -\frac{1}{\pi\Lambda} \left[\ln(s/\Lambda) + C_e \right] \quad (3.30)$$

où $C_e = 0,577215\dots$ est la constante d'Euler.

¹¹Cette relation peut être aussi représentée en termes de fonctions spéciales :

$$t_\Lambda(s) = -\frac{1}{\pi\Lambda} \left[\text{si}\left(\frac{s}{\Lambda}\right) \sin\left(\frac{s}{\Lambda}\right) + \text{ci}\left(\frac{s}{\Lambda}\right) \cos\left(\frac{s}{\Lambda}\right) \right]$$

où $\text{si}(x)$ et $\text{ci}(x)$ sont respectivement le sinus intégral et le cosinus intégral définis dans [47] comme :

$$\text{si}(x) = -\int_x^\infty \frac{\sin t}{t} dt \quad \text{ci}(x) = -\int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt$$

La densité de la mesure harmonique étalée est :

$$\omega_{(x_1, x_2), \Lambda}(s) = \int_0^\infty \frac{dk}{\pi} \frac{e^{-x_2 k} \cos k(s - x_1)}{1 + \Lambda k} \quad (3.31)$$

A l'aide d'une transformation de Fourier, cette expression peut être réécrite sous une forme plus convenable :

$$\omega_{(x_1, x_2), \Lambda}(s) = \int_0^\infty \frac{ds'}{\pi \Lambda} \frac{(x_2 + s') e^{-s'/\Lambda}}{(x_1 - s)^2 + (x_2 + s')^2} \quad (3.32)$$

Le comportement asymptotique de la densité $\omega_{(x_1, x_2), \Lambda}(s)$ lorsque le point de départ (x_1, x_2) s'approche de s est :

$$\omega_{(x_1, x_2), \Lambda}(s) \sim -\frac{1}{\pi \Lambda} \left(\ln \frac{\sqrt{(x_1 - s)^2 + (x_2)^2}}{\Lambda} + C_e \right)$$

où C_e est la constante d'Euler.

Le comportement asymptotique à l'infini s'écrit :

$$\omega_{(x_1, x_2), \Lambda}(s) \sim \frac{x_2 + \Lambda}{\pi [(x_1 - s)^2 + (x_2 + \Lambda)^2]}$$

(pour $x_2 \gg \Lambda$ et x_1 quelconque). Notons que ce comportement reste valide même pour des petites valeurs de x_2 : cette expression peut donc être utilisée comme une approximation pour la densité de la mesure harmonique étalée pour presque chaque point (x_1, x_2) , sauf autour d'un voisinage de l'origine. La conséquence importante de ce fait est que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu d'un point (x_1, x_2) ressemble au mouvement brownien simple issu du point $(x_1, x_2 + \Lambda)$. On voit que les réflexions partielles sur la frontière implique *un étalement* de la mesure harmonique.

La probabilité d'absorption sur le «disque» de rayon r (intervalle $(-r, r)$ autour de l'origine) s'écrit comme :

$$\mathcal{P}_\Lambda(r) = 1 - \frac{2}{\pi} \left(\frac{r}{\Lambda} \right) \int_0^\infty \frac{e^{-t} dt}{t^2 + (r/\Lambda)^2}$$

En particulier, on trouve $\mathcal{P}_\Lambda(\Lambda/2) \simeq 0,4522$. Par conséquent, environ la moitié des marcheurs aléatoires partant de l'origine sont absorbés sur un intervalle de longueur Λ .

Si l'on utilise l'approximation $\tilde{t}_\Lambda(s)$ pour calculer la probabilité d'absorption sur l'intervalle, on obtient :

$$\tilde{\mathcal{P}}_\Lambda(r) = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{r}{\Lambda} \right)$$

En particulier, on trouve $\tilde{\mathcal{P}}_\Lambda(\Lambda/2) \simeq 0,2952$, une valeur inférieure à la valeur exacte. La probabilité d'absorption sur l'intervalle et son approximation sont représentées sur la figure 3.3.

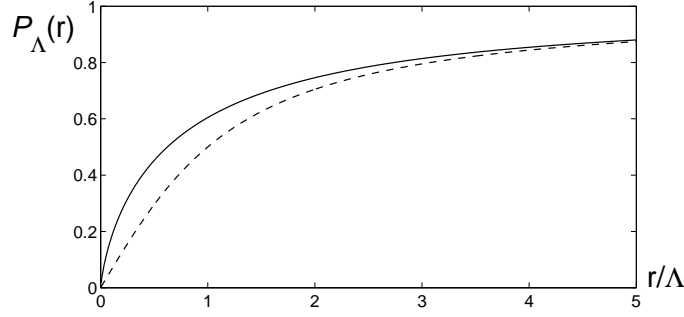


FIG. 3.3 – Probabilité d'absorption $\mathcal{P}_\Lambda(r)$ sur l'intervalle $(-r, r)$ (trait plein) et son approximation $\tilde{\mathcal{P}}_\Lambda(r)$ (tirets).

3.4.7 Cas tridimensionnel

Dans le cas tridimensionnel, l'expression (3.23) s'écrit :

$$t_\Lambda(s_1, s_2) = \frac{1}{2\pi\Lambda} \int_0^\infty \frac{z e^{-z} dz}{[z^2 + (r/\Lambda)^2]^{3/2}} \quad r = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$$

Une représentation alternative s'obtient à partir de l'expression (3.29) :

$$t_\Lambda(s_1, s_2) = \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi} \frac{k J_0(kr)}{1 + k\Lambda} \quad r = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} \quad (3.33)$$

où $J_0(z)$ est la fonction de Bessel du premier type¹².

¹²Si $\Lambda > 0$, le changement de variable d'intégration dans (3.33) conduit à :

$$t_\Lambda(s_1, s_2) = \frac{1}{2\pi\Lambda r} - \frac{1}{2\pi\Lambda^2} \int_0^\infty \frac{J_0(kr/\Lambda) dk}{1 + k} \quad r = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$$

où l'on peut représenter la dernière intégrale en termes des fonctions spéciales :

$$t_\Lambda(s_1, s_2) = \frac{1}{2\pi\Lambda^2} \left(\frac{\Lambda}{r} - \frac{\pi}{2} [\mathbf{H}_0(r/\Lambda) - N_0(r/\Lambda)] \right) \quad r = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} \quad (3.34)$$

Ici $\mathbf{H}_\nu(z)$ est la fonction de Struve :

$$\mathbf{H}_\nu(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (z/2)^{2m+\nu+1}}{\Gamma(m+3/2)\Gamma(\nu+m+3/2)}$$

et $N_\nu(z)$ est la fonction de Bessel du second type :

$$N_0(z) = \frac{2}{\pi} \left[J_0(z) (C_e + \ln(z/2)) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k (z/2)^{2k}}{(k!)^2} \sum_{m=1}^k \frac{1}{m} \right]$$

où C_e est la constante d'Euler. Cette fonction est parfois aussi appelée *fonction de Neumann* [47].

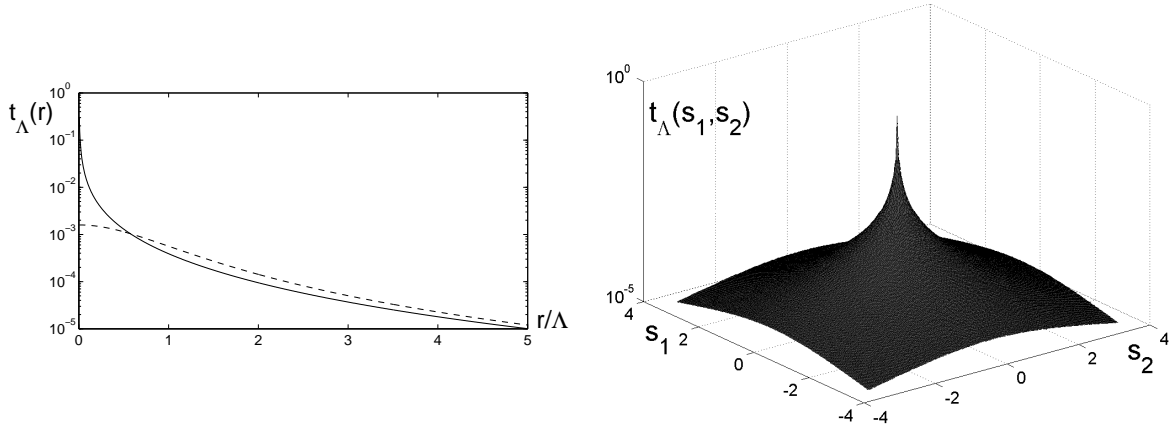


FIG. 3.4 – À gauche : dépendance de la densité exacte $t_\Lambda(s_1, s_2)$ (trait plein) et de son approximation $\tilde{t}_\Lambda(s_1, s_2)$ (tirets) par rapport à $r = (s_1^2 + s_2^2)^{1/2}$; à droite : dépendance de la densité exacte $t_\Lambda(s_1, s_2)$ par rapport à s_1 et s_2 . Les deux densités sont calculées pour $\Lambda = 10$.

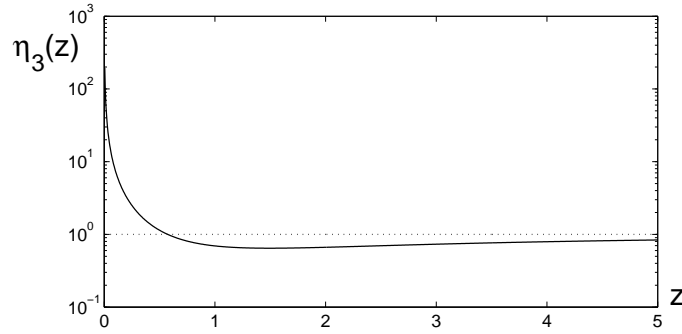


FIG. 3.5 – Fonction $\eta_3(z)$ représentant le rapport entre la densité exacte $t_\Lambda(s_1, s_2)$ et son approximation $\tilde{t}_\Lambda(s_1, s_2)$. Elle ne dépend que du rapport $z = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}/\Lambda$.

La figure 3.4 montre le comportement de la fonction $t_\Lambda(s_1, s_2)$. On voit que :

$$\tilde{t}_\Lambda(s_1, s_2) = \frac{\Lambda}{2\pi(s_1^2 + s_2^2 + \Lambda^2)^{3/2}} \quad (3.35)$$

est une approximation de $t_\Lambda(s_1, s_2)$ pour $r \gg \Lambda$, avec $r = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$. La figure 3.5 montre la fonction $\eta_3(z)$ qui représente le rapport entre la densité exacte $t_\Lambda(s_1, s_2)$ et son approximation.

Notons que la densité t_Λ peut être utilisée pour approcher les éléments de l'opérateur d'étalement discret :

$$a^2 t_\Lambda(n_1 a, n_2 a) \approx (T_\varepsilon)_{(0,0),(n_1, n_2)} \quad \text{avec} \quad \Lambda = \frac{a\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

où a est le paramètre du réseau.

On calcule maintenant la probabilité que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu de l'origine soit arrêté (absorbé) sur un disque de rayon r . En utilisant l'expression

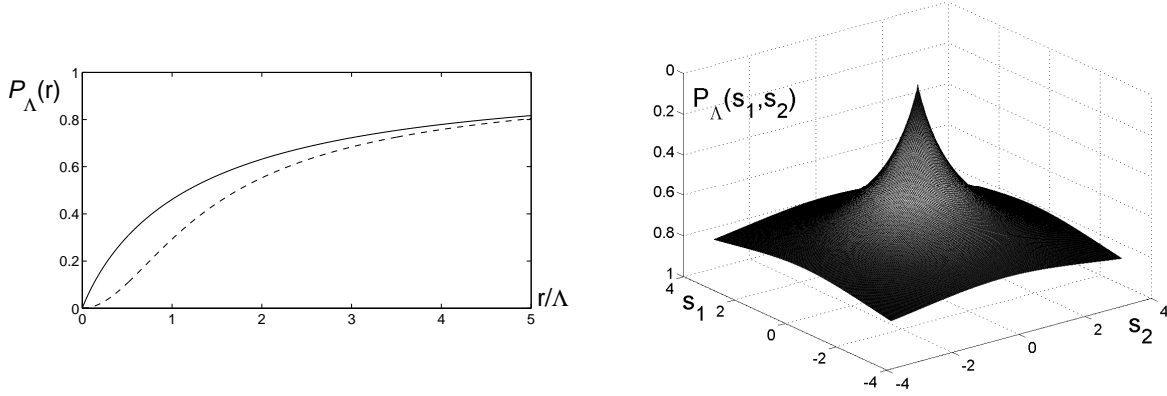


FIG. 3.6 – À gauche : dépendance de la probabilité d'absorption $\mathcal{P}_\Lambda(r)$ sur le disque de rayon r (trait plein) et son approximation $\tilde{\mathcal{P}}_\Lambda(r)$ (tirets) par rapport à $r = (s_1^2 + s_2^2)^{1/2}$; à droite : dépendance de la probabilité $\mathcal{P}_\Lambda(r)$ par rapport à s_1 et s_2 .

générale (3.27), on obtient :

$$\mathcal{P}_\Lambda(r) = 1 - \int_0^\infty \frac{t e^{-t} dt}{\sqrt{t^2 + (r/\Lambda)^2}}$$

En particulier, on trouve $\mathcal{P}_\Lambda(\Lambda) \simeq 0,4611$: environ la moitié des marcheurs aléatoires partant de l'origine sont absorbés sur le disque de rayon Λ .

À l'aide de l'approximation (3.35) pour la densité $t_\Lambda(s_1, s_2)$, on obtient une approximation pour la probabilité $\mathcal{P}_\Lambda(r)$:

$$\tilde{\mathcal{P}}_\Lambda(r) = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (r/\Lambda)^2}}$$

Nous voyons que cette approximation n'est pas suffisamment exacte (Fig. 3.6). Néanmoins, elle représente le comportement de la fonction $\mathcal{P}_\Lambda(r)$ de façon qualitative. Il est intéressant de remarquer que $\tilde{\mathcal{P}}_\Lambda(\Lambda) \simeq 0,2929$ est inférieure à la valeur exacte.

3.5 Effet d'étalement

Le résultat important que nous avons démontré pour le cas plane est que la perméabilité finie de la surface de travail (longueur Λ non nulle) conduit à *un étalement* de la mesure harmonique. En effet, lorsque le marcheur aléatoire atteint la frontière, le mouvement brownien partiellement réfléchi ne s'arrête pas immédiatement, ce qui permet d'explorer une certaine région autour du point d'arrivée. On observe mieux cet effet lorsque le point de départ s'approche de la frontière. La densité de la mesure harmonique (correspondant au mouvement brownien simple) tend vers la fonction δ de Dirac : la mesure harmonique devient de plus en plus localisée. En revanche, la densité de la mesure harmonique étalée tend vers la densité $t_\Lambda(s)$, c'est-à-dire qu'elle reste distribuée sur toute la frontière même

si le point de départ appartient à la frontière. L'effet d'étalement peut être contrôlé par la longueur Λ : les plus grandes valeurs de Λ correspondent à des mesures plus étalées, et vice versa. Apparaissant comme un paramètre de la loi exponentielle (3.12), la longueur Λ détermine *la durée de vie* du mouvement brownien partiellement réfléchi et, par conséquent, la taille moyenne de la région explorée entre le premier contact avec la frontière et l'absorption finale.

3.5.1 Région caractéristique d'absorption

L'étude du mouvement brownien partiellement réfléchi dans le cas plane permet d'estimer si les marcheurs aléatoires partent en général loin ou pas. En particulier, nous avons introduit et calculé la probabilité $\mathcal{P}_\Lambda(r)$ que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu de l'origine soit arrêté (absorbé) dans le disque (sphère) de rayon r centré autour de l'origine. Le résultat intéressant est que cette probabilité est égale à 0,4522 (pour $d = 2$) et à 0,4611 (pour $d = 3$) si l'on prend le disque de rayon Λ . Autrement dit, environ la moitié des marcheurs aléatoires sont absorbés dans une région de taille Λ . Plus précisément, on peut définir la région où exactement la moitié des marcheurs aléatoires sont absorbés. Le périmètre L_{abs} de cette région dite *région caractéristique d'absorption*, peut être calculé numériquement à partir de l'expression (3.27). En écrivant la condition $\mathcal{P}_\Lambda(L_{abs}/2) = 0,5$, on trouve $L_{abs} \simeq 1,246 \Lambda$ (pour $d = 2$). On en conclut que la longueur physique Λ correspond approximativement au périmètre de la région caractéristique d'absorption. Dans l'analyse qualitative suivante, nous ne ferons plus la distinction entre L_{abs} et Λ .

Si l'on s'intéresse maintenant à une frontière irrégulière¹³, le calcul analytique précédent ne s'applique pas. Néanmoins, il est utile de considérer la région caractéristique d'absorption pour voir quel est le rapport entre son périmètre L_{abs} et la longueur Λ . La difficulté d'introduire cette région de manière générale dans le cas multidimensionnel suggère de se limiter à $d = 2$ où la frontière est une courbe unidimensionnelle (on ne parle que des générations finies). Pour un point donné sur la frontière, on définit *la région caractéristique d'absorption* comme un intervalle curviligne (sur la frontière) centré autour de ce point et tel que la probabilité d'absorption sur cet intervalle soit égale à $1/2$. Le périmètre de cet intervalle L_{abs} dépend du point de départ (sur la frontière) du mouvement brownien partiellement réfléchi. Si l'on étudie numériquement la quantité L_{abs} pour des courbes préfractales, on trouve une certaine variation de ce périmètre autour de la longueur Λ (voir la figure 3.7 pour la troisième génération de la courbe de Von Koch quadrangulaire). On peut en tirer une conclusion importante : pour les frontières autosimilaires, le périmètre de la région caractéristique d'absorption est en moyenne de l'ordre de Λ . Par conséquent, la longueur physique Λ mesure le périmètre de la région où la moitié des marcheurs aléatoires sont absorbés.

Notons que l'on peut construire des courbes pour lesquelles cette propriété n'est pas satisfaite (par exemple, des courbes spécifiques avec des fjords). Plus généralement aussi, l'effet d'étalement ne se manifeste que si la longueur Λ est inférieure au périmètre total de

¹³Généralement, les courbes préfractales auxquelles l'on s'intéresse sont composées de segments linéaires. Par conséquent, ces courbes ne sont pas différentiables aux angles (points de connexion) et on ne peut donc pas définir de mouvement brownien partiellement réfléchi. Pour contourner cette difficulté, on peut arrondir les angles de telle façon que la frontière devienne lisse (au moins deux fois différentiable). Dans la suite, lorsque l'on parlera de courbes préfractales, on utilisera implicitement cette construction.

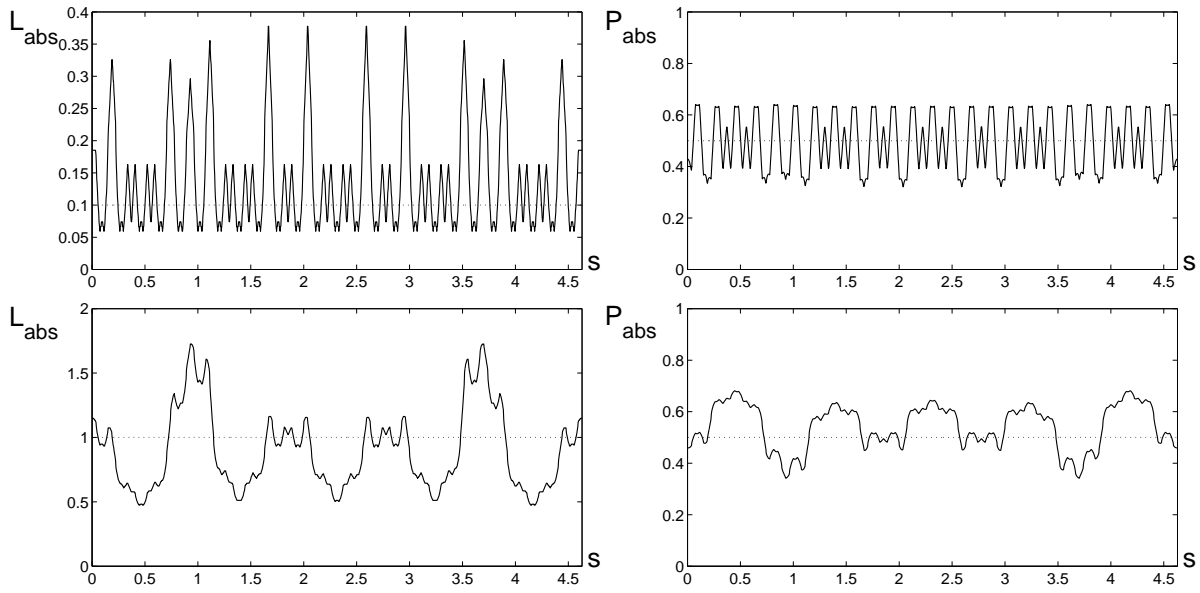


FIG. 3.7 – Région caractéristique d'absorption pour la troisième génération de la courbe de Von Koch quadrangulaire (dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$) pour deux valeurs de la longueur Λ : $\Lambda = 0,1 L$ en haut et $\Lambda = L$ en bas, L étant le diamètre de toute la génération. A gauche : le périmètre de la région caractéristique d'absorption L_{abs} varie autour de la longueur Λ , avec une valeur moyenne 0,1374 pour $\Lambda = 0,1 L$ et 0,8950 pour $\Lambda = L$. A droite : la probabilité d'absorption P_{abs} sur l'intervalle curviligne du périmètre Λ centré au point frontière s varie autour de 0,5, avec une valeur moyenne 0,4942 pour $\Lambda = 0,1 L$ et 0,5428 pour $\Lambda = L$.

la frontière (sinon, la région caractéristique d'absorption coïncide avec toute la frontière, et la probabilité d'absorption est égale à 1). Néanmoins, pour des courbes autosimilaires «raisonnables», le paramètre Λ joue un rôle important en tant que périmètre d'absorption moyen. Au chapitre 6, nous utiliserons ce résultat afin d'étudier les propriétés multifractales de la mesure harmonique étalée.

3.5.2 Justification de l'approximation de l'arpenteur

Ce résultat important peut être considéré comme la première justification de l'approximation de l'arpenteur proposée par Sapoval (voir chapitre 1). Dans cette approximation, on représente la frontière irrégulière d'origine par le biais d'une nouvelle frontière obtenue à l'aide d'une procédure d'agrandissement : chaque intervalle curviligne de longueur Λ est remplacé par un segment linéaire (Fig. 1.14) sur lequel les marcheurs aléatoires sont immédiatement absorbés. Par conséquent, l'approximation de l'arpenteur permet de transformer le problème d'origine consistant en une équation de Laplace avec condition aux limites *mixte* en un autre problème de Laplace mais avec condition aux limites *de Dirichlet* (prise sur la nouvelle frontière «agrandie»).

On voit donc que l'approximation de l'arpenteur est basée sur le fait que le périmètre de la région caractéristique d'absorption est de l'ordre de Λ ce que confirme ce chapitre. En effet, lorsque le mouvement brownien partiellement réfléchi atteint la frontière, il est arrêté (absorbé) sur cette région avec la probabilité $1/2$. *Grosso modo*, l'approximation de l'arpenteur considère que cet événement se passe avec une probabilité 1. Par conséquent, chaque intervalle curviligne de périmètre Λ fonctionne comme un élément purement absorbant, indépendamment de sa géométrie. En les remplaçant par des intervalles droits, on réduit la condition aux limites mixte à une condition de type Dirichlet (purent absorbante).

Il faut souligner que notre étude ne prétend pas être une *démonstration* de l'approximation de l'arpenteur mais plutôt une *justification*. En particulier, cette approximation ne tient pas compte de la moitié des marcheurs aléatoires qui ne sont pas absorbés dans la région caractéristique d'absorption. De plus, de par sa définition, cette région doit être centrée autour du point de premier contact, condition non remplie par la procédure d'agrandissement. Nous rappelons que cette procédure ne dépend que de la géométrie d'origine et du paramètre Λ . Certainement, le point de premier contact étant aléatoire, il ne peut être pris en compte. Par ailleurs, les simulations numériques [35] ont montré que le calcul basé sur l'approximation de l'arpenteur donne des résultats corrects et relativement précis. Par conséquent, cette approximation permet d'étudier les phénomènes de transport laplacien de manière simple et relativement efficace. D'autre part, il faut souligner que l'approximation de l'arpenteur ne fournit pas de paramètre de contrôle permettant d'évaluer l'erreur de calcul et de préciser son domaine d'applicabilité. Une analyse plus approfondie nécessite donc l'utilisation d'approches plus rigoureuses, comme par exemple le formalisme discret de l'opérateur d'auto-transport brownien ou l'approche continue présentée au chapitre suivant.

A titre de perspective envisageable, on peut essayer d'étendre l'approximation de l'arpenteur au cas multidimensionnel (en particulier, $d = 3$). En effet, notre étude pour une surface plane montre que la taille de la région caractéristique d'absorption dans le cas tridimensionnel est toujours de l'ordre de Λ . Si l'on trouvait une définition raisonnable de la région caractéristique d'absorption pour une frontière non plane, on pourrait utiliser

le même traitement approximatif. Bref, pour le cas tridimensionnel, les difficultés sont en grande partie plus techniques que fondamentales.

3.6 Conclusion

Le passage à la limite continue dans le formalisme de l'opérateur d'auto-transport brownien est une procédure à la fois nécessaire et complexe. Une des difficultés tient au fait que cet opérateur tend vers l'identité lorsque a tend vers 0.

Ce problème a été résolu en trois étapes. Premièrement, nous avons introduit le mouvement brownien avec sauts qui représente les marches aléatoires avec réflexions. L'avantage de cette représentation est que le domaine Ω et sa frontière $\partial\Omega$ ne sont plus discrétisées et donc n'évoluent pas au fur et à mesure du passage à la limite continue. De plus, cette approche permet d'identifier l'opérateur obtenu à partir de l'opérateur d'auto-transport brownien normalisé lorsque a tend vers 0. Deuxièmement, nous avons trouvé une représentation alternative du mouvement brownien avec sauts en introduisant la statistique du nombre de sauts (réflexions) avant l'absorption finale. Cette astuce permet de passer de la description locale (avec une probabilité de réflexion ε qui tend vers 1 à la limite continue) à une description «globale», en considérant seulement le nombre de réflexions (avec probabilité de réflexion 1). Autrement dit, nous avons séparé les lois probabilistes décrivant le mouvement brownien avec sauts et la statistique des réflexions. Par conséquent, on peut les étudier séparément à la limite continue. Nous avons trouvé que le mouvement brownien avec sauts permanents (avec probabilité de réflexion 1) tend vers un processus stochastique bien défini dit *mouvement brownien réfléchi*. En même temps, le nombre de réflexions, normalisé par le paramètre de discrétisation a , tend vers une variable aléatoire ℓ_t dite *temps local du mouvement brownien*. En utilisant ces deux résultats, on peut définir le *mouvement brownien partiellement réfléchi* comme un mouvement brownien réfléchi arrêté lorsque le temps local ℓ_t excède une variable aléatoire indépendante χ distribuée selon une loi exponentielle avec un paramètre Λ . A la limite continue, le mouvement brownien avec sauts (avec probabilité de réflexion ε) et les marches aléatoires avec réflexions sur la frontière tendent vers ce processus.

Bien que la construction du mouvement brownien partiellement réfléchi soit complexe pour un domaine donné, son existence justifie pleinement toute l'approche discrète. Autrement dit, si l'on utilise les calculs discrets effectués avec le formalisme de l'opérateur d'auto-transport brownien, on peut être sûr que les résultats obtenus convergeront vers les résultats continus lorsque le paramètre de discrétisation décroît.

Comme le mouvement brownien (simple) induit la mesure harmonique, le mouvement brownien partiellement réfléchi induit une nouvelle mesure dite *mesure harmonique étalée*. Cette mesure permet de quantifier la probabilité de s'arrêter sur les différentes parties de la frontière. Le mouvement brownien partiellement réfléchi représentant le transport laplacien à travers une interface *semi-perméable* (avec une perméabilité finie), la mesure harmonique présente un intérêt important pour la modélisation de nombreux phénomènes physiques.

Dans le cas d'une frontière plane (hyperplan $\partial\mathbb{R}_+^d$), on obtient des expressions analytiques pour différentes caractéristiques du mouvement brownien partiellement réfléchi. En particulier, on trouve la densité de probabilité $t_\Lambda(s)$ que ce mouvement issu de l'origine s'arrête au voisinage infinitésimal ds d'un point frontière s . Notons que cette den-

sité définit le noyau $T_\Lambda(s, s')$ de l'opérateur d'étalement continu. Elle est aussi utilisée pour déduire une expression analytique de la densité de la mesure harmonique étalée $\omega_{x, \Lambda}(s)$. L'étude du comportement asymptotique de cette densité montre que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu d'un point (x_1, \dots, x_d) , de coordonnée x_d assez grande, présente à peu près les mêmes propriétés que le mouvement brownien simple issu du point $(x_1, \dots, x_{d-1}, x_d + \Lambda)$ (effet d'étalement). En revanche, leurs propriétés sont très différentes si le point de départ est proche de la frontière. Enfin, l'intégration de la densité $t_\Lambda(s)$ sur un disque de rayon r autour de l'origine permet de calculer la probabilité d'absorption $\mathcal{P}_\Lambda(r)$ sur ce disque. Toutes ces quantités sont déduites pour le cas d -dimensionnel et étudiées en détail pour les cas particuliers $d = 2$ et $d = 3$. Ainsi, on trouve que la probabilité d'absorption sur le disque de rayon Λ est 0,45 pour $d = 2$ et 0,46 pour $d = 3$. Par conséquent, environ la moitié des marcheurs aléatoires sont absorbés sur ce disque.

Enfin, nous avons discuté l'effet d'étalement de la mesure harmonique pour une frontière irrégulière bidimensionnelle. La région caractéristique d'absorption, où la moitié des marcheurs aléatoires sont absorbés, est introduite. Nous avons observé que le périmètre de cette région est de l'ordre de la longueur physique Λ . Ce résultat important peut être considéré comme une première justification mathématique de l'approximation de l'arpenteur proposée par Sapoval [126]. De plus, ce résultat suggère une extension de cette approximation pour le cas tridimensionnel. Notons que nous utiliserons ce résultat au chapitre 6 afin d'étudier les propriétés d'échelles de la mesure harmonique étalée.

Chapitre 4

L'opérateur de Dirichlet-Neumann

L'opérateur de Dirichlet-Neumann a été introduit au chapitre précédent comme la limite continue de l'opérateur d'auto-transport brownien normalisé du problème discret. Nous avons montré l'importance de l'existence de cette limite pour l'approche diffusive : elle justifie le passage de la description discrète à une description continue. L'étude théorique et numérique de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour des interfaces irrégulières doit donc permettre d'expliquer de nombreuses propriétés du transport laplacien. Ce chapitre a pour but de décrire les propriétés de l'opérateur de Dirichlet-Neumann et d'établir leur lien avec les caractéristiques du transport laplacien aux interfaces irrégulières.

Dans la première section, nous allons définir cet opérateur de manière rigoureuse et décrire ses propriétés générales. Nous considérerons ensuite les domaines particuliers pour lesquels il est possible de déterminer ses propriétés spectrales de manière explicite.

4.1 Définition et propriétés générales

L'introduction simpliste de l'opérateur de Dirichlet-Neumann donnée dans la section 3.2.3 doit être affinée afin de pouvoir utiliser la théorie mathématique des opérateurs concernés. On peut ainsi formuler une définition plus rigoureuse, donnée ci-dessous, à l'aide de notions mathématiques bien établies telles que les espaces de Sobolev, les opérateurs autoadjoints, etc. (voir l'annexe A.3 et la bibliographie correspondante, par exemple, [8, 52, 83, 96]).

Considérons un domaine borné $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ dont la frontière $\partial\Omega$ est n fois différentiable ($n \geq 2$). Pour une fonction f définie sur la frontière $\partial\Omega$ et appartenant à l'espace de Sobolev $H^1(\partial\Omega)$, on peut trouver la solution du problème de Dirichlet¹ dans le domaine Ω :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u = f \quad (x \in \partial\Omega) \quad (4.1)$$

La solution u existe et est unique. De manière générale, cette solution est tout à fait régulière à l'intérieur du domaine Ω , et les seules difficultés possibles résident au bord. Comme la fonction f appartient à l'espace $H^1(\partial\Omega)$, la dérivée normale de la solution

¹Les fonctions de l'espace $H^1(\partial\Omega)$ ne sont pas nécessairement continues ou bornées, ce qui complique l'analyse. En particulier, il faut introduire un opérateur de trace afin d'imposer correctement la condition aux limites, l'équation de Laplace doit être prise au sens variationnel. Nous ne discuterons pas en détails ces points.

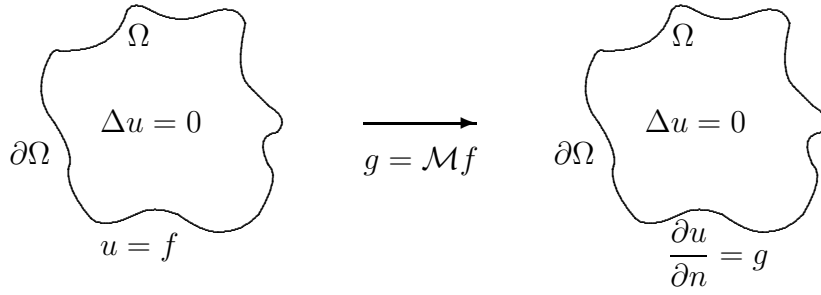


FIG. 4.1 – Opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} : à gauche, problème de Dirichlet, avec une fonction f donnée ; à droite, problème de Neumann équivalent, avec la fonction g image de f par l'opérateur \mathcal{M} .

u sur la frontière $\partial\Omega$ est définie correctement et de façon unique : $g = (\partial u / \partial n)$. Cette fonction doit appartenir à l'espace $H^0(\partial\Omega)$ qui coïncide avec l'espace $L^2(\partial\Omega)$ des fonctions mesurables de carré intégrable. En même temps, la fonction u est aussi la solution du problème de Neumann suivant :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad \frac{\partial u}{\partial n} = g \quad (x \in \partial\Omega) \quad (4.2)$$

Cette construction nous permet alors d'introduire un opérateur \mathcal{M} agissant de $H^1(\partial\Omega)$ dans $L^2(\partial\Omega)$, et qui associe à une fonction f de $H^1(\partial\Omega)$ (représentant la condition de Dirichlet dans (4.1)) une autre fonction g de $L^2(\partial\Omega)$ (représentant la condition de Neumann dans (4.2)). Cet opérateur est appelé *opérateur de Dirichlet-Neumann*.

Nous allons maintenant décrire les propriétés générales de cet opérateur. Les démonstrations correspondantes peuvent être trouvées dans [1, 8, 83] :

1. L'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} est un opérateur elliptique *pseudo-différentiel* du premier ordre [28, 42, 65, 135, 139, 142, 143].
2. Cet opérateur est *autoadjoint*.
3. Son spectre est *discret*, ses valeurs propres μ_α sont bornées inférieurement par 0. On peut donc les ordonner dans une suite croissante :

$$\mu_0 \leq \mu_1 \leq \mu_2 \leq \dots$$

Ces valeurs propres tendent vers l'infini lorsque l'indice croît.

4. Ses fonctions propres \mathbf{V}_α sont au moins n fois différentiables² ($n \geq 2$), et forment une base *complète* de l'espace $L^2(\partial\Omega)$.

Ces résultats nous montrent que l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} «conserve» toutes les propriétés importantes de l'opérateur d'auto-transport brownien sur lesquelles l'approche diffusive a été basée. Par conséquent, on peut reprendre cette approche dans un cadre purement continu. En particulier, l'opérateur d'étalement continu T_Λ se définit comme une résolvante de l'opérateur de Dirichlet-Neumann :

$$T_\Lambda = (I + \Lambda \mathcal{M})^{-1}$$

²Le nombre n est l'ordre de régularité de la frontière $\partial\Omega$ (voir ci-dessus).

Comme le spectre de l'opérateur \mathcal{M} est discret, cette résolvante est définie pour tout point complexe $\Lambda \in \mathbb{C} \setminus \{-\mu_\alpha^{-1}\}$. De plus, cette résolvante, considérée comme une fonction de Λ , est analytique sur cet ensemble [8]. On voit donc que, formellement, on peut même calculer l'opérateur T_Λ pour n'importe quelle valeur complexe de Λ (sauf $-\mu_\alpha^{-1}$), ce que nous allons utiliser dans la section 4.4. La résolvante T_Λ est un opérateur *compact* agissant de $L^2(\partial\Omega)$ dans $L^2(\partial\Omega)$. On peut donc le représenter sous une forme intégrale, avec un noyau $T_\Lambda(s, s')$:

$$[T_\Lambda f](s) = \int_{\partial\Omega} T_\Lambda(s, s') f(s') ds'$$

Cette représentation tient au fait que le noyau $T_\Lambda(s, s')$ est la densité de probabilité que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu du point frontière s soit arrêté (absorbé) dans un voisinage de taille ds' autour du point frontière s' (voir chapitre 3). En particulier, ce noyau est normalisé :

$$\int_{\partial\Omega} T_\Lambda(s, s') ds' = 1$$

Le fait que le mouvement brownien partiellement réfléchi puisse être approché par un mouvement brownien avec sauts implique que ce noyau $T_\Lambda(s, s')$ s'obtient comme limite continue des noyaux correspondants $T_\Lambda^{(a)}(s, s')$ lorsque le paramètre de discrétisation a tend vers 0 :

$$T_\Lambda(s, s') = \lim_{a \rightarrow 0} T_\Lambda^{(a)}(s, s')$$

(voir le chapitre 3 pour plus de détails). L'opérateur intégral $T_\Lambda^{(a)}$ (défini par son noyau) est la résolvante de l'opérateur $(I - Q_a)/a$ (voir l'expression (3.9)). On justifie ainsi l'expression de l'opérateur \mathcal{M} comme limite de $(I - Q_a)/a$, au sens de la résolvante :

$$\mathcal{M} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{I - Q_a}{a} \quad (4.3)$$

Cette relation montre que l'opérateur non borné \mathcal{M} peut être approché par une séquence d'opérateurs bornés $(I - Q_a)/a$, propriété que nous utiliserons dans la suite. La convergence (4.3) au sens de la résolvante implique immédiatement que les valeurs propres μ_α et les vecteurs propres \mathbf{V}_α de l'opérateur \mathcal{M} s'obtiennent à la limite continue comme :

$$\mu_\alpha = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1 - q_\alpha^{(a)}}{a} \quad \mathbf{V}_\alpha = \lim_{a \rightarrow 0} \mathbf{V}_\alpha^{(a)} \quad (4.4)$$

Arrivé à ce point, on peut formuler quelques remarques.

- La condition d'un domaine borné n'est pas nécessaire. Une définition similaire peut être introduite pour le complément d'un domaine borné (problème extérieur) et l'opérateur correspondant possède toutes les propriétés indiquées ci-dessus. Dans ce cas, il faut rajouter une condition à l'infini pour que les solutions des problèmes correspondants (de Dirichlet et de Neumann) existent et soient uniques. En revanche, la condition importante est d'avoir une frontière $\partial\Omega$ bornée. Si cette condition n'est pas satisfaite, on peut construire un opérateur similaire, mais il perd certaines propriétés importantes (par exemple, le spectre ne serait plus discret). Comme dans la pratique, les phénomènes physiques de transport laplacien ont lieu sur des interfaces bornées, on ne considère que

de telles frontières.

- Une autre condition importante est liée à la régularité de la frontière. Dans la définition de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, il est exigé que la frontière soit au moins deux fois différentiable. Cette condition est importante afin d'éviter certaines «pathologies» de l'interface. Cependant, les surfaces (pré)fractales auxquelles l'on s'intéresse ne sont même pas différentiables une fois : même les générations finies de la courbe de Von Koch possèdent des singularités importantes (angles) sur lesquelles la frontière n'est pas différentiable. Paradoxalement, il est plus facile de calculer numériquement une bonne approximation de l'opérateur dans ce cas que de le définir proprement. En effet, il faut tout d'abord constater que l'on ne s'intéresse qu'aux interfaces *préfractales* (générations finies). Dans ce cas, on peut poursuivre deux approches différentes. La première approche, dite «physique», consiste à «arrondir» les angles. On peut dire qu'il existe une échelle minimale (par exemple, le libre parcours moyen) au-dessous de laquelle l'interface peut être lissée de façon appropriée (Fig. 4.2). Autrement dit, on admet que les effets à des tailles inférieures à cette échelle ne nous intéressent pas dans le cadre de cette étude. Pour les phénomènes de transport laplacien, cette hypothèse est raisonnable car nos modèles ne rendent compte de la physique microscopique qu'au-dessus d'une certaine échelle minimale.

La deuxième approche, dite «mathématique», consiste à trouver une autre définition de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour laquelle la présence des angles n'est pas critique. Pour cela, on introduit³ la forme quadratique m :

$$m[f] = \int_{\Omega} |\nabla(\mathcal{P}f)|^2 ds$$

où \mathcal{P} est l'opérateur de Poisson : pour une fonction f donnée, cet opérateur associe la solution de l'équation de Laplace $\Delta u = 0$ dans le domaine Ω avec la condition aux limites $u = f$ sur la frontière $\partial\Omega$. Ce problème de Dirichlet admet une solution u sous des conditions de régularité relativement faibles pour la fonction f et la frontière $\partial\Omega$. En particulier, le problème peut se résoudre pour des courbes composées de segments linéaires (par exemple, les générations finies d'une courbe de Von Koch). On peut ensuite démontrer que cette forme non négative est *fermée* dans l'espace de sa définition $H^{1/2}(\partial\Omega)$ ce qui implique que cette forme engendre un opérateur autoadjoint \mathcal{M} dont le spectre est discret [8, 83]. On peut vérifier que, pour une frontière lisse, cet opérateur coïncide avec l'opérateur de Dirichlet-Neumann construit précédemment. Par conséquent, cette approche permet de construire l'opérateur de Dirichlet-Neumann dans un cadre plus général sans faire appel à la dérivée normale.

En revenant à l'approche «physique», on peut poser une question naturelle : l'opérateur de Dirichlet-Neumann, défini pour une frontière lissée (avec des angles arrondis), tend-il vers celui de la frontière d'origine (avec angles) lorsque le paramètre de lissage tend vers 0 ? Comme notre description mathématique des phénomènes physiques *macroscopiques* n'est valable qu'au-dessus d'une certaine échelle, on s'attend à une réponse positive. Une telle étude, bien qu'intéressante pour la compréhension plus approfondie des aspects mathématiques du problème, sort du cadre de notre approche physique.

Désormais, lorsque l'on parlera de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour une frontière

³Nous rappelons que la solution u du problème de Dirichlet est une fonction *régulière* à l'intérieur du domaine Ω . En particulier, son gradient ∇u est bien défini dans tout le domaine. Cette approche permet alors de «remplacer» la dérivée normale sur la frontière par le gradient dans le domaine.

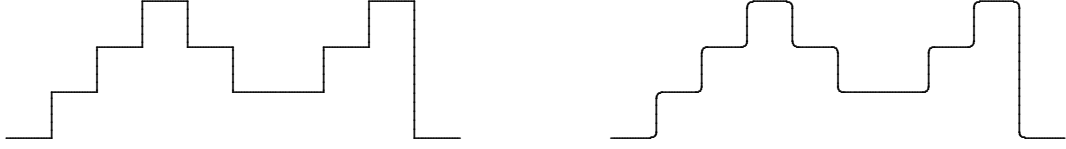


FIG. 4.2 – Procédure de lissage : à partir d’une échelle minimale, on arrondit les angles afin d’avoir une frontière infiniment différentiable.

préfractale, on sous-entendra une surface lissée pour laquelle cet opérateur se définit de manière claire.

- Parfois, il ne faut définir l’opérateur de Dirichlet-Neumann que pour une partie de la frontière $\partial\Omega$. Cette construction devient importante si l’on considère un domaine pour lequel la frontière comporte deux parties distinctes représentant l’interface et la source (Fig. 4.3) : par exemple, l’anneau circulaire dont la frontière est constituée de deux cercles concentriques.

Si l’on sépare la frontière $\partial\Omega$ en deux parties, $\partial\Omega_1$ et $\partial\Omega_2$, on peut considérer le problème de Dirichlet suivant :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u = f_1 \quad (x \in \partial\Omega_1), \quad u = f_2 \quad (x \in \partial\Omega_2)$$

On définit alors les fonctions g_1 et g_2 en prenant les dérivées normales de la solution u sur $\partial\Omega_1$ et $\partial\Omega_2$. Si l’on fixe la fonction f_2 , cette construction permet d’introduire un opérateur \mathcal{M} de $H^1(\partial\Omega_1)$ dans $L^2(\partial\Omega_1)$ qui associe à une fonction f_1 la fonction g_1 . Cet opérateur dépend également de la fonction f_2 qui joue le rôle d’un paramètre. L’opérateur \mathcal{M} , appelé aussi *opérateur de Dirichlet-Neumann*, conserve les propriétés mentionnées ci-dessus.

- La valeur propre minimale μ_0 joue un rôle particulier. On peut montrer que cette valeur est égale à 0 si et seulement si le mouvement brownien dans un domaine Ω est récurrent. En effet, la relation (4.4) lie les valeurs propres de l’opérateur de Dirichlet-Neumann à celles de l’opérateur d’auto-transport brownien Q . Si les éléments de l’opérateur Q sont normalisés, la valeur propre q_0 est égale à 1, ce qui implique $\mu_0 = 0$. La normalisation des éléments de l’opérateur Q traduit le fait qu’un marcheur aléatoire partant d’un point frontière revient toujours sur la frontière $\partial\Omega$. Par conséquent, l’opérateur \mathcal{M} dans un domaine *borné* $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ a toujours une valeur propre μ_0 nulle. En revanche, cet opérateur \mathcal{M} dans un domaine *non borné* peut avoir $\mu_0 = 0$ ou $\mu_0 > 0$ selon la dimension de l’espace ($d = 2$ ou $d > 2$ respectivement) car le mouvement brownien est récurrent dans \mathbb{R}^2 et transitoire dans \mathbb{R}^d avec $d > 2$.

Si l’on considère l’opérateur \mathcal{M} sur une partie $\partial\Omega_1$ de la frontière, la valeur propre minimale μ_0 est également strictement positive. Cela vient du fait que le mouvement brownien peut atteindre l’autre partie $\partial\Omega_2$ de la frontière. Notons que l’opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} est inversible si $\mu_0 > 0$ et non inversible pour $\mu_0 = 0$. Ce dernier cas se comprend intuitivement par le fait que le problème de Neumann intérieur possède une solution unique à une constante près.

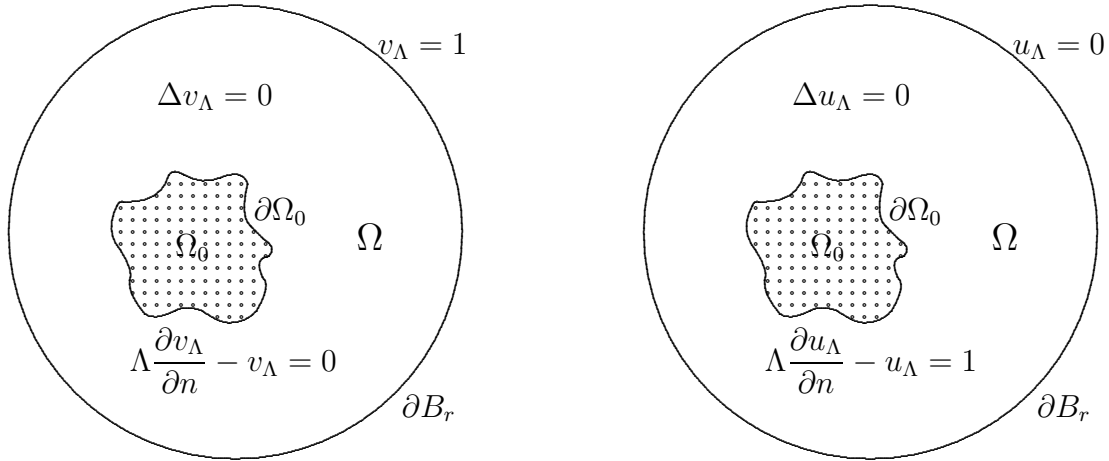


FIG. 4.3 – Equation de Laplace dans le complément d'un domaine borné Ω_0 , limité par une boule (disque) B_r de rayon r , avec condition aux limites de Dirichlet sur la source ∂B_r et condition aux limites mixte sur la surface de travail $\partial\Omega_0$: (a) le problème d'origine auquel l'on s'intéresse ; (b) le problème légèrement modifié (pour la fonction $u_\Lambda = 1 - v_\Lambda$).

4.2 Lien avec l'impédance spectroscopique

Rappelons tout d'abord que l'opérateur d'auto-transport brownien Q a été introduit afin de mesurer l'effet de l'irrégularité géométrique sur les propriétés du transport laplacien. En particulier, l'impédance spectroscopique a été exprimée en fonction des valeurs et vecteurs propres de cet opérateur par la relation (1.40). L'opérateur de Dirichlet-Neumann s'obtenant comme limite continue de l'opérateur $(I - Q)/a$, on peut procéder à cette limite dans l'expression (1.40) afin d'éliminer la discrétisation. Il est également possible d'obtenir une expression de l'impédance en utilisant la décomposition spectrale de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, sans passer par l'opérateur d'auto-transport brownien. Cette expression jouant un rôle particulièrement important, nous allons présenter cette approche directe⁴.

On s'intéresse à l'équation de Laplace avec condition aux limites mixte dans le complément d'un domaine borné Ω_0 , avec une source à l'infini. Il est commode néanmoins de commencer par un problème avec une source éloignée, mais à distance finie (voir la discussion ci-dessous). Considérons donc un domaine $\Omega = B_r \setminus \Omega_0$, où le rayon r de la boule $B_r = \{x \in \mathbb{R}^d : |x| < r\}$ est suffisamment grand (Fig. 4.3). La frontière du domaine Ω consiste en deux parties disjointes : la frontière $\partial\Omega_0$ du domaine borné Ω_0 , dite *interface* ou *surface de travail*, et la grande sphère $\partial B_r = \{x \in \mathbb{R}^d : |x| = r\}$, dite *source*. A la fin de notre analyse, nous opérerons la limite $r \rightarrow \infty$ afin d'éloigner la source à l'infini. Dans le domaine Ω , nous considérons l'équation de Laplace avec condition aux limites mixte :

$$\Delta v_\Lambda = 0 \quad (x \in \Omega), \quad \left[1 - \Lambda \frac{\partial}{\partial n}\right] v_\Lambda = 0 \quad (x \in \partial\Omega_0), \quad v_\Lambda(x) = 1 \quad (x \in \partial B_r) \quad (4.5)$$

⁴Une autre raison importante d'utiliser l'approche directe est que le passage à la limite continue a été justifié, mais pas démontré de manière rigoureuse. Comme l'approche directe n'utilise aucune construction discrète, elle est valable indépendamment de cette démonstration.

La dernière condition reflète la présence de la source, où la «concentration» est constante. Si $v_\Lambda(x)$ est la solution de ce problème, la nouvelle fonction $u_\Lambda(x) = 1 - v_\Lambda(x)$ doit résoudre le problème suivant :

$$\Delta u_\Lambda = 0 \quad (x \in \Omega), \quad \left[1 - \Lambda \frac{\partial}{\partial n}\right] u_\Lambda = 1 \quad (x \in \partial\Omega_0), \quad u_\Lambda(x) = 0 \quad (x \in \partial B_r)$$

En connaissant la solution u_Λ , nous pouvons définir et déterminer sa restriction f_Λ sur la frontière $\partial\Omega_0$. Le problème précédent est donc équivalent au problème de Dirichlet suivant :

$$\Delta u_\Lambda = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u_\Lambda = f_\Lambda \quad (x \in \partial\Omega_0), \quad u_\Lambda(x) = 0 \quad (x \in \partial B_r)$$

Pour un problème de Dirichlet, on introduit l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} qui nous permet de réécrire la condition aux limites mixte comme :

$$[1 + \Lambda \mathcal{M}] f_\Lambda = 1(x) \quad (x \in \partial\Omega_0)$$

où $1(x)$ est la fonction constante et égale à 1 sur toute la frontière $\partial\Omega_0$. Le changement de signe correspond à la définition particulière de la dérivée normale (orientée vers l'intérieur du domaine). Comme le paramètre Λ et les valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann sont positifs, il existe un opérateur inverse :

$$T_\Lambda = (I + \Lambda \mathcal{M})^{-1} \quad (4.6)$$

appelé *opérateur d'étalement (continu)*. Notons que T_Λ est aussi la résolvante de l'opérateur de Dirichlet-Neumann (voir la sous-section précédente). On a donc la relation :

$$f_\Lambda(x) = [T_\Lambda 1](x)$$

c'est-à-dire que la restriction de la solution de notre problème s'obtient par application de l'opérateur d'étalement à une fonction constante.

Flux à travers la surface de travail

Revenons maintenant à notre problème initial (4.5). La densité de flux de particules depuis la source ∂B_r à travers le point x de l'interface $\partial\Omega_0$ se calcule par :

$$\phi_\Lambda(s) = D \left(\frac{\partial v_\Lambda}{\partial n} \right)_{s \in \partial\Omega_0} = -D \left(\frac{\partial u_\Lambda}{\partial n} \right)_{s \in \partial\Omega_0} = D [\mathcal{M} f_\Lambda](s) = D [T_\Lambda \mathcal{M} 1](s)$$

où D est le coefficient de diffusion (pour le problème électrique, on remplace D par l'inverse de la résistivité de l'électrolyte, ρ^{-1}).

En prenant $\Lambda = 0$, nous obtenons $\phi_0(s) = D[\mathcal{M} 1](s)$ car l'opérateur T_0 est égal à l'identité I . On trouve alors la relation importante :

$$\phi_\Lambda = T_\Lambda \phi_0 \quad (4.7)$$

c'est-à-dire que l'image de la densité de flux ϕ_0 (du problème de Dirichlet) par l'opérateur d'étalement continu donne la densité de flux ϕ_Λ (du problème mixte). Cette relation est

l'analogie continue de la relation (1.29). Le flux total Φ_Λ se définit comme l'intégrale de la densité de flux ϕ_Λ sur l'interface :

$$\Phi_\Lambda = \int_{\partial\Omega_0} \phi_\Lambda(s) ds$$

Cette intégrale peut être considérée comme un produit scalaire entre la fonction $\phi_\Lambda(s)$ et la constante 1(s) dans l'espace $L^2(\partial\Omega_0)$:

$$\Phi_\Lambda = (\phi_\Lambda \cdot 1)_{L^2}$$

Impédance de la cellule

Nous rappelons que l'impédance de toute la cellule $Z_{cell}(\Lambda)$ se définit comme l'inverse du flux total à travers de la surface de travail :

$$Z_{cell}(\Lambda) = \frac{1}{\Phi_\Lambda}$$

(la concentration sur la source est égale à 1). Si la surface de travail est purement absorbante (résistance nulle), il ne reste que l'impédance du volume $R = Z_{cell}(0)$ (de l'électrolyte, par exemple) correspondant à $\Lambda = 0$:

$$R = \frac{1}{\Phi_0}$$

Par conséquent, l'impédance spectroscopique mesurant la résistance de la surface de travail se définit comme la différence entre l'impédance totale Z_{cell} et la résistance de volume R :

$$Z_{sp}(\Lambda) = \frac{1}{\Phi_\Lambda} - \frac{1}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_\Lambda}{\Phi_\Lambda \Phi_0}$$

En utilisant la relation (4.7), on a :

$$\Phi_0 - \Phi_\Lambda = ((\phi_0 - \phi_\Lambda) \cdot 1)_{L^2} = ((I - T_\Lambda)\phi_0 \cdot 1)_{L^2} = \Lambda(\mathcal{M}T_\Lambda\phi_0 \cdot 1)_{L^2}$$

L'opérateur \mathcal{M} étant autoadjoint, on peut le faire passer à droite du produit scalaire :

$$\Phi_0 - \Phi_\Lambda = \Lambda(T_\Lambda\phi_0 \cdot \mathcal{M}1)_{L^2} = \frac{\Lambda}{D}(\phi_\Lambda \cdot \phi_0)_{L^2}$$

On trouve alors que l'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\Lambda)$ est égale à :

$$Z_{sp}(\Lambda) = \frac{\Lambda}{D} \frac{(\phi_\Lambda \cdot \phi_0)_{L^2}}{\Phi_\Lambda \Phi_0} \quad (4.8)$$

La densité de flux $\phi_\Lambda(s)$ dépend de la distance entre l'interface et la source. Il est utile d'introduire la densité de flux normalisée :

$$\phi_\Lambda^h(s) = \frac{\phi_\Lambda(s)}{\Phi_\Lambda}$$

Lorsque la source va à l'infini, la densité de flux normalisée $\phi_\Lambda^h(s)$ tend vers la densité de la mesure harmonique étalée introduite au chapitre 3. Dans le cas $\Lambda = 0$, on retrouve la densité de la mesure harmonique⁵. L'impédance spectroscopique s'écrit donc comme l'intégrale de recouvrement entre les deux densités $\phi_0^h(s)$ et $\phi_\Lambda^h(s)$:

$$Z_{sp}(\Lambda) = \frac{\Lambda}{D} \int_{\partial\Omega_0} \phi_\Lambda^h(s) \phi_0^h(s) ds \quad (4.9)$$

Décomposition spectrale

En revenant à l'expression (4.8), on réécrit l'impédance spectroscopique comme :

$$Z_{sp}(\Lambda) = \left(\frac{\Lambda}{D} \frac{(\phi_\Lambda \cdot \phi_0)_{L^2}}{(\Phi_0)^2} \right) \frac{\Phi_0}{\Phi_\Lambda}$$

Le premier facteur (entre parenthèses) est appelé *impédance effective* $Z(\Lambda)$:

$$Z(\Lambda) = \frac{\Lambda}{D} \frac{(\phi_\Lambda \cdot \phi_0)_{L^2}}{(\Phi_0)^2}$$

Le deuxième facteur peut s'écrire :

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_\Lambda} = \frac{\Phi_0}{\Phi_0 - (\Lambda/D)(\phi_\Lambda \cdot \phi_0)_{L^2}} = \left(1 - Z(\Lambda)\Phi_0 \right)^{-1}$$

Finalement, on obtient l'expression suivante pour l'impédance spectroscopique :

$$Z_{sp}(\Lambda) = \left(\frac{1}{Z(\Lambda)} - \frac{1}{R} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

⁵Au chapitre 3, nous avons introduit la densité de la mesure harmonique $\omega_x(s)$ comme la densité de probabilité d'atteindre la frontière $\partial\Omega$ pour la première fois au voisinage infinitésimal du point frontière s en partant du point x à l'intérieur du domaine Ω . Dans ce cas, la densité $\omega_x(s)$ est égale à :

$$\omega_x(s) = \left(\frac{\partial G(x, x')}{\partial n'} \right)_{x'=s}$$

où la fonction de Green $G(x, x')$ se définit comme la solution du problème suivant ($x' \in \Omega$) :

$$\Delta G(x, x') = -\delta(x - x') \quad (x \in \Omega) \quad G(x, x') = 0 \quad (x \in \partial\Omega)$$

Si la frontière $\partial\Omega$ est divisée en deux parties, $\partial\Omega_1$ (surface de travail) et $\partial\Omega_2$ (source), on peut aussi introduire la densité de la mesure harmonique comme la densité de probabilité d'atteindre la surface de travail au voisinage infinitésimal d'un point frontière en partant de la source. Comme précédemment, cette densité s'obtient comme la dérivée normale de la solution v_0 du problème (4.5) :

$$\Delta v_0(x) = 0 \quad (x \in \Omega) \quad v_0(x) = 0 \quad (x \in \partial\Omega_1) \quad v_0(x) = 1 \quad (x \in \partial\Omega_2)$$

Notons que dans le premier cas, la source est aussi présente, mais c'est une source ponctuelle. Enfin, pour un problème extérieur, il est commode de mettre le point de départ à l'infini. Au cours de ce mémoire, le nom de densité de la mesure harmonique prend l'un des trois sens précédents sans qu'on les distingue spécialement.

(car $\Phi_0 = 1/R$). Si l'on représente l'action de l'opérateur d'étalement T_Λ sous la forme spectrale :

$$T_\Lambda = \sum_{\alpha} \mathbf{V}_\alpha (1 + \Lambda \mu_\alpha)^{-1} \mathbf{V}_\alpha^*$$

on obtient la représentation spectrale de l'impédance effective $Z(\Lambda)$:

$$Z(\Lambda) = \frac{\Lambda}{D} \sum_{\alpha} \frac{F_\alpha}{1 + \Lambda \mu_\alpha} \quad F_\alpha = (\phi_0^h \cdot \mathbf{V}_\alpha)_{L^2} (\phi_0^h \cdot \mathbf{V}_\alpha^*)_{L^2} \quad (4.11)$$

Cette relation est un analogue continu de l'expression (1.40). Par définition, les $(F_\alpha)^{1/2}$ sont les coefficients de la décomposition spectrale de la densité de la mesure harmonique $\phi_0^h(s)$ sur la base des vecteurs propres $\mathbf{V}_\alpha(s)$ de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. Par la suite, nous appellerons ces coefficients F_α tout simplement *les composantes spectrales*.

On rappelle que les valeurs propres de l'opérateur \mathcal{M} sont positives. Lorsque la source se trouve à distance finie, la valeur propre minimale μ_0 est strictement positive (voir la sous-section précédente), et l'opérateur \mathcal{M} est alors inversible. On peut donc écrire la résistance d'accès par le volume $R = 1/\Phi_0$ en utilisant la relation $1(s) = (1/D)[\mathcal{M}^{-1}\phi_0](s)$ comme :

$$R^{-1} = \Phi_0 = (\phi_0 \cdot 1)_{L^2} = \frac{1}{D} (\phi_0 \cdot \mathcal{M}^{-1}\phi_0)_{L^2}$$

La multiplication par R^2 permet de remplacer ϕ_0 par ϕ_0^h , tandis que la décomposition spectrale de l'opérateur \mathcal{M}^{-1} conduit à :

$$R = \frac{1}{D} \sum_{\alpha} \frac{F_\alpha}{\mu_\alpha} \quad (4.12)$$

Notons que cette expression s'obtient formellement si l'on considère la relation (4.10). En effet, si Λ tend vers l'infini, l'impédance spectroscopique doit tendre aussi vers l'infini. Par conséquent, l'impédance effective $Z(\Lambda)$ doit tendre vers R . En prenant formellement la limite ' $\Lambda = \infty$ ' dans l'expression (4.11), nous obtenons la dernière relation (4.12).

Limite asymptotique de Neumann

Il est intéressant d'étudier la limite asymptotique lorsque Λ tend vers l'infini (limite de Neumann). Comme la valeur propre minimale μ_0 est strictement positive, on trouve donc le développement de l'impédance effective :

$$Z(\Lambda) = \left(\frac{1}{D} \sum_{\alpha} \frac{F_\alpha}{\mu_\alpha} \right) - \Lambda^{-1} \left(\frac{1}{D} \sum_{\alpha} \frac{F_\alpha}{\mu_\alpha^2} \right) + O(\Lambda^{-2})$$

La première somme est égale à la résistance R (voir (4.12)). Pour calculer la deuxième somme, on représente l'aire totale S_{tot} de l'électrode de travail sous la forme intégrale :

$$S_{tot} = \int_{\partial\Omega_0} ds = (1 \cdot 1)_{L^2} = D^{-2} (\mathcal{M}^{-1}\phi_0 \cdot \mathcal{M}^{-1}\phi_0)_{L^2}$$

On utilise ensuite la décomposition spectrale de l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} , ce qui donne :

$$S_{tot} = \frac{1}{(DR)^2} \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha}}{\mu_{\alpha}^2} \quad (4.13)$$

Par conséquent, le comportement asymptotique de l'impédance effective à la limite de Neumann ($\Lambda \rightarrow \infty$) est :

$$Z(\Lambda) = R - \Lambda^{-1} (DR^2 S_{tot}) + O(\Lambda^{-2})$$

La substitution de cette expression dans (4.10) permet de trouver le comportement asymptotique de l'impédance spectroscopique :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \frac{\Lambda}{DS_{tot}} \quad (4.14)$$

(en négligeant d'autres termes plus petits). Si l'on remplace le coefficient de diffusion D par ρ^{-1} , on retrouve un résultat bien connu : l'impédance spectroscopique est égale à la résistance surfacique r de l'électrode de travail divisée par son aire totale : $Z_{sp} \simeq r/S_{tot}$. On peut donc en conclure que dans la limite de Neumann, toute la surface de travail fonctionne de façon *uniforme*.

Limite asymptotique de Dirichlet

Si l'on considère une autre limite asymptotique, lorsque Λ tend vers 0 (limite de Dirichlet), on retrouve encore une fois la proportionnalité de l'impédance spectroscopique à la longueur Λ , mais avec un coefficient différent. En effet, le développement de l'impédance effective donne :

$$Z(\Lambda) = \Lambda \frac{1}{D} \left(\sum_{\alpha} F_{\alpha} \right) + O(\Lambda^2)$$

Les composants spectrales F_{α} ayant la dimension de l'inverse de l'aire (cm^{1-d}), l'inverse de la somme entre parenthèses définit une aire S_{dir} appelée *aire de la zone active de Dirichlet* :

$$S_{dir}^{-1} = \sum_{\alpha} F_{\alpha} \quad (4.15)$$

Par conséquent, l'impédance effective s'écrit dans la limite de Dirichlet comme :

$$Z(\Lambda) = \frac{\Lambda}{DS_{dir}} + O(\Lambda^2) \quad (4.16)$$

Comme la résistance R est finie, le comportement asymptotique de l'impédance spectroscopique est donc :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \frac{\Lambda}{DS_{dir}} \quad (4.17)$$

Dans le cadre du problème électrique, cette impédance est égale à la résistance surfacique r divisée par l'aire de la zone active de Dirichlet : $Z_{sp} \simeq r/S_{dir}$. Comme l'aire de cette zone est inférieure à l'aire totale (voir ci-dessous), on peut en conclure que dans la limite de Dirichlet, la surface de travail fonctionne de façon *non uniforme*. En particulier, pour

des surfaces irrégulières, il existe des régions dans lesquels le flux est bien plus important que dans d'autres. L'aire totale de ces *zones actives* (dans le régime de Dirichlet) est égale à S_{dir} .

Notons que l'expression (4.15) peut être considérée comme la décomposition spectrale de l'identité sur la base des vecteurs propres \mathbf{V}_α :

$$S_{dir}^{-1} = \sum_{\alpha} (\mathbf{V}_\alpha \cdot \phi_0^h)_{L^2} (\mathbf{V}_\alpha^* \cdot \phi_0^h)_{L^2} = (\phi_0^h \cdot \phi_0^h)_{L^2}$$

Cette relation fait apparaître l'aire de la zone active dans le régime de Dirichlet comme l'inverse du deuxième moment de la mesure harmonique (voir chapitre 6).

Source à distance infinie

On peut maintenant étudier la limite lorsque la source tend vers l'infini : $r \rightarrow \infty$. Si l'on considère un domaine Ω dans l'espace bidimensionnel, la valeur propre minimale μ_0 tend vers 0 ce qui implique $R \rightarrow \infty$. Autrement dit, si l'on éloigne la source, le flux total Φ_0 tend vers 0. Notons que l'impédance effective $Z(\Lambda)$ reste bien définie car la densité ϕ_0^h est normalisée. La relation (4.10) devient donc :

$$Z_{sp}(\Lambda) = Z(\Lambda) \quad (4.18)$$

On voit alors que l'impédance spectroscopique est déterminée par la décomposition spectrale (4.11) lorsque la source est à l'infini. Notons que l'impédance de la cellule $Z_{cell}(\Lambda)$ ainsi que la résistance du volume R sont infinies dans cette limite, alors que l'impédance spectroscopique Z_{sp} reste finie, ce qui justifie sa définition comme une réponse de la frontière. Sa dépendance par rapport à la distance de la source est faible. De plus, on comprend mieux la raison pour laquelle on est obligé de considérer d'abord la source à distance finie, et de prendre ensuite la limite $r \rightarrow \infty$. Si l'on considérait une source à distance infinie dès le début, on aurait des problèmes pour distinguer la contribution $Z_{sp}(\Lambda)$ de la surface de travail (car elle serait égale à la différence entre deux quantités infinies).

La situation est différente dans l'espace tridimensionnel et, plus généralement, pour $d \geq 3$, car la probabilité d'aller à l'infini du mouvement brownien est positive (voir la sous-section précédente). Dans ce cas, la valeur propre minimale μ_0 est strictement positive ce qui implique que la résistance R est finie. Autrement dit, le flux total Φ_0 ne devient pas nul lorsque l'on éloigne la source. Par conséquent, la relation (4.18) n'est plus valable. En revanche, rien n'empêche d'utiliser l'expression générale (4.10) et toute l'analyse précédente.

Il faut aussi considérer une autre situation. Nous rappelons que l'opérateur d'auto-transport brownien a été construit au chapitre 2 pour des domaines à frontières à support compact avec conditions périodiques. Nous allons étudier l'opérateur de Dirichlet-Neumann défini pour de tels domaines. Dans ce cas, si la source s'éloigne de la surface de travail, la valeur propre minimale μ_0 tend vers 0 *indépendamment* de la dimension d'espace d . En effet, si l'on considère un domaine $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ avec des conditions périodiques, la frontière finie correspond en fait à une infinité de copies d'elle-même qui couvrent tout l'hyperplan $x_d = 0$ (voir sous-sections 2.2.5 et 2.2.6). Le mouvement brownien est alors obligé de traverser cet hyperplan en un point qui correspond à un point de la frontière. Autrement dit, le mouvement revient toujours sur la frontière ce qui implique que μ_0 est

égal à 0 lorsque la source est à l'infini. Par conséquent, nous obtenons $R \rightarrow \infty$ lorsque la source tend vers l'infini. En particulier, dans cette limite on peut utiliser la relation (4.18).

Les deux limites asymptotiques dans le cas de la source à l'infini

Notons que les deux limites asymptotiques considérées ci-dessus sont aussi valables si la source se trouve à l'infini (valeur propre minimale μ_0 est égale à 0), bien que la démonstration soit différente. On peut en premier lieu utiliser l'expression (4.18) pour relier l'impédance spectroscopique et l'impédance effective. Pour la limite de Neumann, on sépare le premier terme correspondant à $\mu_0 = 0$:

$$Z_{sp}(\Lambda) = \frac{\Lambda}{D} F_0 + \frac{1}{D} \sum_{\alpha > 0} \frac{F_\alpha \Lambda}{1 + \mu_\alpha \Lambda}$$

Lorsque Λ tend vers l'infini, la somme tend vers une constante, le comportement asymptotique étant gouverné par le premier terme. Il reste à remarquer que :

$$F_0 = (\mathbf{V}_0 \cdot \phi_0^h)_{L^2} (\mathbf{V}_0^* \cdot \phi_0^h)_{L^2}$$

où le vecteur propre \mathbf{V}_0 est une fonction constante, proportionnelle à $S_{tot}^{-1/2}$ (facteur de normalisation). D'autre part, la densité ϕ_0^h est normalisée, d'où l'on tire :

$$F_0 = S_{tot}^{-1}$$

Nous retrouvons donc le comportement asymptotique (4.14). Notons que la dernière relation s'obtient à partir de l'expression (4.13) lorsque la source tend vers l'infini : comme la résistance R tend vers l'infini, dans la somme (4.13) il ne reste que le premier terme F_0/μ_0^2 , où la convergence $\mu_0 \rightarrow 0$ compense $R \rightarrow \infty$.

Dans la limite de Dirichlet, il suffit d'utiliser la relation (4.16) de l'impédance effective ce qui fournit le comportement asymptotique (4.17) pour l'impédance spectroscopique.

Nous en concluons que les deux limites asymptotiques, de Neumann (4.14) et de Dirichlet (4.17), sont valables indépendamment de la distance à laquelle se trouve la source, finie ou infinie. De plus, les coefficients de proportionnalité, $1/S_{tot}$ et $1/S_{dir}$, sont également indépendants de cette distance⁶. Ce résultat traduit le fait que l'on s'intéresse à la réponse de l'électrode de travail uniquement, en supprimant la contribution du volume (de l'électrolyte). Comme l'impédance spectroscopique doit être une caractéristique *intrinsèque* de l'électrode de travail, son comportement ne doit pas dépendre d'autres éléments du problème.

⁶En tant que caractéristique géométrique de l'électrode de travail, l'aire totale S_{tot} est évidemment indépendante de la distance. En revanche, l'aire de la zone active de Dirichlet S_{dir} est exprimée à l'aide de la densité ϕ_0^h représentant le flux de la source vers la surface de travail. A priori, cette caractéristique peut dépendre de la distance entre la source et la surface. Le fait que l'aire de cette zone active ne dépende *presque* pas de cette distance est un résultat non trivial (voir le tableau 5.6 dans la section 5.2).

4.3 Interprétation électrique

Dans la sous-section précédente, nous avons exprimé l'impédance effective $Z(\Lambda)$ au moyen de caractéristiques purement mathématiques de la géométrie : les valeurs propres μ_α et les composantes spectrales F_α . Si la source se trouve à l'infini, l'impédance effective est égale à l'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\Lambda)$, cette dernière étant la quantité physique caractérisant la réponse linéaire de l'électrode de travail. Il est intéressant de considérer certaines conséquences pratiques de la décomposition (4.11) de l'impédance effective $Z(\Lambda)$, en particulier, d'en donner une interprétation électrique. Afin de travailler avec des quantités électriques, on remplace partout le coefficient de diffusion D par l'inverse de la résistivité ρ de l'électrolyte (voir chapitre 1). Nous rappelons que la longueur Λ est égale à r/ρ pour le problème électrique, où r est la résistance surfacique de l'électrode de travail.

Distance finie

Supposons que la source soit à distance finie. Par conséquent, la valeur propre μ_0 est strictement positive et la résistance d'accès par le volume R (résistance de l'électrolyte) est finie. Considérons l'admittance de la cellule $Y_{cell}(\Lambda)$ définie comme l'inverse de son impédance. Elle peut s'exprimer en fonction de l'impédance effective :

$$Y_{cell}(\Lambda) = \frac{1}{Z_{cell}(\Lambda)} = \frac{1}{R + Z_{sp}(\Lambda)} = \frac{R - Z(\Lambda)}{R^2} \quad (4.19)$$

En utilisant la relation (4.12), on obtient la décomposition spectrale :

$$Y_{cell}(\Lambda) = \frac{\rho}{R^2} \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha}}{\mu_{\alpha}(1 + \mu_{\alpha}\Lambda)} \quad (4.20)$$

On introduit à présent les deux notations suivantes :

$$R_{\alpha} = \rho \left(\frac{R}{\rho} \right)^2 \frac{\mu_{\alpha}}{F_{\alpha}}, \quad S_{\alpha} = \left(\frac{\rho}{R} \right)^2 \frac{F_{\alpha}}{\mu_{\alpha}^2} \quad (4.21)$$

Il est facile de vérifier que R_{α} possède la dimension d'une résistance (Ohm), tandis que S_{α} a la dimension d'une aire (cm^{d-1}). En utilisant ces notations, on peut réécrire la dernière expression pour l'admittance comme :

$$Y_{cell}(\Lambda) = \sum_{\alpha} \frac{1}{R_{\alpha} + \Lambda\rho/S_{\alpha}} \quad (4.22)$$

Le facteur $(\Lambda\rho)$ étant égal à la résistance surfacique r de l'électrode de travail, cette représentation correspond à un réseau électrique composé d'une infinité de résistances $R_{\alpha} + r/S_{\alpha}$ connectées en parallèle (Fig. 4.4a).

Considérons encore les expressions (4.21) de R_{α} et S_{α} . En utilisant l'expression (4.12) de la résistance de l'électrolyte R , on obtient :

$$\frac{1}{R} = \sum_{\alpha} \frac{1}{R_{\alpha}}$$

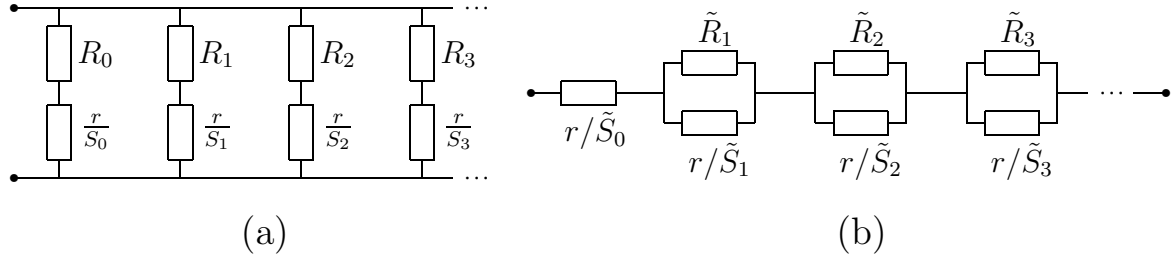


FIG. 4.4 – Réseau électrique équivalent : (a) source à distance finie (l'admittance de toute la cellule est exprimée par des résistances R_α et r/S_α) ; (b) source à distance infinie (l'impédance spectroscopique est exprimée par des résistances \tilde{R}_α et r/\tilde{S}_α).

C'est aussi la conséquence directe de l'expression (4.22) où l'on effectue la substitution $\Lambda = 0$. Une relation similaire peut être obtenue pour S_α en utilisant l'expression (4.13) :

$$S_{tot} = \sum_{\alpha} S_{\alpha}$$

L'électrode de travail se subdivise donc en domaines d'aires égales à S_α .

Distance infinie

Il faut souligner que la représentation donnée ci-dessus n'est plus valable si la source se trouve à l'infini. En effet, dans ce cas la résistance de l'électrolyte R est infinie, ce qui implique que l'admittance $Y_{cell}(\Lambda)$ est nulle. Si l'on veut étudier ce cas, on peut utiliser l'expression (4.18) afin de relier l'impédance effective $Z(\Lambda)$ à l'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\Lambda)$.

La forme de l'impédance effective (4.11) suggère une autre interprétation électrique. En effet, on peut représenter (4.11) comme :

$$Z(\Lambda) = \sum_{\alpha} \frac{1}{1/\tilde{R}_\alpha + 1/(\Lambda\rho/\tilde{S}_\alpha)}$$

où nous avons introduit deux notations alternatives :

$$\tilde{R}_\alpha = \rho \frac{F_\alpha}{\mu_\alpha} \quad \tilde{S}_\alpha = \frac{1}{F_\alpha}$$

Par conséquent, on peut imaginer un réseau électrique équivalent composé d'une infinité de lignes «résistance \tilde{R}_α – résistance r/\tilde{S}_α en parallèle», connectées en série (Fig. 4.4b). Comme l'impédance spectroscopique ne correspond qu'à l'électrode de travail dont la résistance surfacique est $r = \Lambda\rho$, il est difficile de donner une interprétation physique des résistances \tilde{R}_α (liées au volume de l'électrolyte). Les résistances $\Lambda\rho/\tilde{S}_\alpha$ (liées à la surface de l'électrode de travail) satisfont l'expression intéressante :

$$\frac{1}{S_{dir}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\tilde{S}_\alpha}$$

qui est la conséquence directe de la décomposition spectrale (4.15).

On trouve donc une certaine *dualité* entre l'interprétation de l'admittance de la cellule pour la source à distance finie et l'interprétation de l'impédance spectroscopique pour la source à distance infinie (comparer les schémas électriques sur la figure 4.4). Bien que cette dualité soit justifiée sur le plan mathématique, son interprétation physique reste un problème ouvert à l'heure actuelle.

4.4 Lien avec l'approche de Halsey et Leibig

Dans cette sous-section, nous allons montrer que la théorie de la double couche développée par Halsey et Leibig [58, 62] et présentée au chapitre 1, peut se retrouver à partir de notre approche en utilisant l'opérateur de Dirichlet-Neumann. D'un côté, cette similitude permet de justifier certains passages ambigus dans la théorie de la double couche. De l'autre, elle nous permettra d'étendre les relations trouvées précédemment à des électrodes capacitatives quasi-bloquantes.

Revenons à l'expression (4.19) donnant l'admittance de la cellule. En utilisant le noyau $T_\Lambda(s, s')$ de l'opérateur d'étalement, on obtient la représentation intégrale suivante :

$$Y_{cell}(\Lambda) = \int_{\partial\Omega} ds \int_{\partial\Omega} ds' T_\Lambda(s, s') \left(\rho^{-1} \frac{\partial \hat{u}}{\partial n} \right) (s') \quad (4.23)$$

Le facteur entre parenthèses ici représente la densité de courant local $\phi_0(s)$ (la densité de flux des particules) vers l'électrode de travail. Définie par l'expression (1.17) au chapitre 1, la fonction \hat{u} coïncide avec la fonction v_0 de (4.5). La longueur Λ est égale au rapport entre la résistance surfacique r de l'électrode de travail et la résistivité de l'électrolyte ρ . Pour comparaison, on rappelle l'expression (1.20) trouvée par Halsey et Leibig :

$$Y_{cell}(\omega) = \int_{\partial\Omega_a} ds \int_{\partial\Omega} ds' \hat{T}_\omega(s, s') \left(\rho^{-1} \frac{\partial \hat{u}}{\partial n} \right) (s'), \quad (4.24)$$

$$\hat{T}_\omega(s, s') = \left(1 - \lambda(\omega) \right) \left[I - \lambda(\omega) \frac{\partial G}{\partial n} \right]^{-1} (s, s')$$

$\lambda(\omega)$ étant défini comme :

$$\lambda(\omega) = \left(1 - i\omega\epsilon\rho + \frac{\epsilon\rho}{\gamma r} \right)^{-1} \quad (4.25)$$

(voir la section 1.4 pour les détails et les notations physiques). Nous rappelons que l'expression entre crochets s'interprète comme le noyau d'un opérateur intégral dont l'inverse est l'opérateur intégral défini par le noyau $(I - \lambda(\omega) \partial G / \partial n)(s, s')$, où $G(x, x')$ est la fonction de Green du domaine Ω . Au chapitre 3, nous avons déjà introduit un opérateur intégral défini par le noyau $\partial G / \partial n$ comme l'analogue continu Q_a de l'opérateur d'auto-transport brownien. Par conséquent, l'opérateur intégral \hat{T}_ω défini par son noyau $\hat{T}_\omega(s, s')$ s'identifie à l'approximation $T_\Lambda^{(a)}$ de l'opérateur d'étalement continu si l'on remplace le paramètre $\lambda(\omega)$ par la probabilité de réflexion ϵ (voir (3.9)). Le paramètre de discrétisation a déjà utilisé pour définir le mouvement brownien avec sauts correspond alors à la longueur de Debye-Hückel l_D qui détermine l'épaisseur de la double couche.

L'inconvénient essentiel de l'opérateur \hat{T}_ω (ainsi que de l'opérateur $T_\Lambda^{(a)}$) tient au fait

que cet opérateur n'est pas autoadjoint. En effet, nous avons vu au chapitre 3 que la densité de la mesure harmonique $\omega_{s+n(s)a}(s')$ n'est pas symétrique par rapport à la permutation de s et s' (ici $n(s)$ est le vecteur normal unitaire sur la frontière, pris au point s). Ceci interdit d'utiliser la notion de décomposition spectrale et donc d'en déduire les relations analytiques trouvées aux sections précédentes. Cette difficulté a obligé Halsey et Leibig à introduire une surface de travail légèrement décalée d'une distance a (dans l'expression (4.24), la première intégration est faite sur une frontière $\partial\Omega_a$ décalée). La présence de la double couche justifie par ailleurs ce décalage du point de vue physique. Cette asymétrie n'a pas permis à Halsey et Leibig de poursuivre une analyse mathématique plus approfondie de ce problème. Comme ils utilisent le mouvement brownien avec sauts, leur approche peut être baptisée *semi-continue*.

La justification de l'existence de la limite continue permet de résoudre cette difficulté importante. Tout d'abord, on réécrit l'opérateur \hat{T}_ω comme :

$$\hat{T}_\omega = \frac{1 - \lambda(\omega)}{I - \lambda(\omega)Q_a} = \frac{1}{I + \frac{\lambda(\omega)a}{1 - \lambda(\omega)} \frac{I - Q_a}{a}}$$

Etant de l'ordre de l'épaisseur de la double couche l_D , le paramètre a est très petit par rapport aux échelles géométriques de la frontière. Par conséquent, on peut remplacer l'opérateur $(I - Q_a)/a$ par l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} :

$$\hat{T}_\omega \simeq \frac{1}{I + \frac{\lambda(\omega)l_D}{1 - \lambda(\omega)} \mathcal{M}} \quad (4.26)$$

On peut maintenant identifier la longueur Λ comme :

$$\Lambda = \frac{\lambda(\omega)l_D}{1 - \lambda(\omega)}$$

En utilisant l'expression (4.25), on obtient :

$$\Lambda = \frac{1}{-i\omega\rho(\epsilon/l_D) + (\rho\epsilon/\gamma r l_D)}$$

Enfin, la capacité surfacique γ de la double couche dont l'épaisseur l_D est constante, s'écrit : $\gamma = \epsilon/l_D$, d'où l'on tire finalement :

$$\Lambda = \frac{1}{-i\omega\gamma\rho + \rho/r} \quad (4.27)$$

Nous avons donc démontré que l'admittance $Y_{cell}(\Lambda)$ de la cellule électrolytique composée de la contre-électrode et l'électrode de travail *quasi-bloquante* peut être représentée par l'expression (4.23) avec un paramètre Λ complexe (4.27). Autrement dit, l'expression (4.23) obtenue rigoureusement pour une électrode purement résistive s'applique dans le cas plus général d'une électrode capacito-résistive. En particulier, étant une résolvante de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, l'opérateur d'étalement T_Λ est bien défini pour Λ complexe (avec la partie réelle positive).

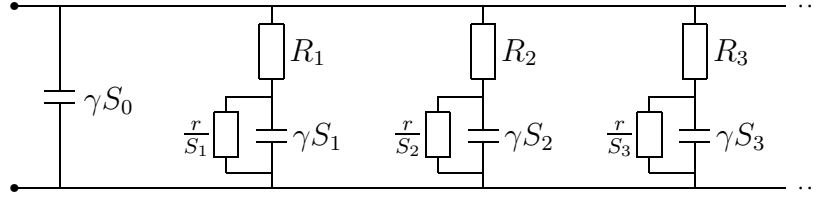


FIG. 4.5 – Réseau électrique représentant l'expression (4.28) pour l'admittance de la cellule électrolytique où l'électrode de travail n'est pas bloquante (de résistance r) : résistances R_α (liées au volume de l'électrolyte), résistances r/S_α (liées à l'électrode de travail) et capacités γS_α .

A titre d'exemple, la substitution de Λ donnée par l'expression (4.27) nous permet de réécrire la relation (4.22) sous la forme :

$$Y_{cell}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{1}{R_{\alpha} + \frac{1}{-i\omega\gamma S_{\alpha} + S_{\alpha}/r}} \quad (4.28)$$

Cette relation correspond à un réseau électrique composé d'une infinité de lignes connectées en parallèle : chaque ligne est constituée d'une résistance R_{α} connectée en série avec l'impédance capacitive $(i\omega\gamma S_{\alpha})^{-1}$ et la résistance r/S_{α} en parallèle (Fig. 4.5).

Si l'on considère une électrode parfaitement bloquante (résistance r infinie), on retrouve l'expression (1.14) donnée au chapitre 1 pour un réseau électrique à deux pôles :

$$Y_{cell}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{i\omega C_{\alpha}}{1 + i\omega C_{\alpha} R_{\alpha}}, \quad C_{\alpha} = \gamma S_{\alpha}$$

L'avantage important de cette expression par rapport à la relation classique (1.14) tient à ce que les résistances R_{α} et les capacités γS_{α} s'expriment au travers des caractéristiques spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, ce qui permet de les déterminer de manière théorique ou numérique.

On peut émettre les trois remarques suivantes :

- L'approche de Halsey et Leibig, basée sur la dynamique des charges électriques dans la double couche, correspond à une description physique du problème à potentiel alternatif. En revanche, l'approche diffusive de Filoche et Sapoval correspond à un problème à potentiel continu. Bien que les processus physiques en jeu soient différents (par exemple, il n'y a aucune double couche dans le problème à potentiel continu), les deux approches débouchent sur la même forme (4.23) de l'admittance Y_{cell} . La seule différence réside dans le paramètre physique Λ qui traduit les propriétés de transport de l'électrode de travail. Si cette électrode est purement résistive, Λ représente sa résistance surfacique r (divisée par la résistivité de l'électrolyte). Si cette électrode est purement capacitive, Λ est égale à $(-i\omega\gamma\rho)^{-1}$ (impédance surfacique d'une électrode bloquante qui fonctionne comme un condensateur). Enfin, si les deux mécanismes se manifestent en même temps, le paramètre Λ représente l'impédance surfacique correspondant à la résistance et la capacité en parallèle. On peut donc en tirer une conclusion importante : notre formalisme permet d'expliciter

l'impact global de la géométrie d'une frontière dont les mécanismes de transport et les caractéristiques physiques sont les mêmes en tout point de la surface. Autrement dit, si chaque voisinage de la frontière fonctionne de la même façon (avec le même paramètre Λ), notre formalisme montre comment l'irrégularité de la géométrie modifie la réponse linéaire du système considéré par rapport à une surface plane. Ce résultat est important car il permet de séparer les influences respectives de la géométrie et des processus physico-chimiques complexes qui se produisent au voisinage de la frontière. En particulier, nous allons utiliser ce concept au chapitre 7 en étudiant expérimentalement la réponse linéaire d'une électrode de Von Koch. Bien qu'une électrode réelle ne fonctionne pas exactement comme un condensateur, on pourra évaluer la contribution de sa complexité géométrique par notre approche.

- Bien que l'opérateur \hat{T}_ω se transforme exactement en l'opérateur $T_\Lambda^{(a)}$ lorsque l'on remplace le paramètre $\lambda(\omega)$ par la probabilité de réflexion ε , une différence importante subsiste entre ces deux opérateurs. Lorsque l'on passe à la limite continue ($a \rightarrow 0$), la probabilité de réflexion ε tend vers 1 tandis que le paramètre $\lambda(\omega)$, ne dépendant que des quantités physiques macroscopiques, reste constant. Cette différence reflète la présence d'une vraie longueur minimale l_D correspondant à l'épaisseur de la double couche. Le passage à la limite continue nécessite que cette épaisseur tende aussi vers 0 ce qui implique que la capacité surfacique γ doit tendre vers l'infini. Par conséquent, pour le problème à potentiel alternatif, on peut remplacer l'opérateur $(I - Q_a)/a$ par l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} , mais il faut garder un facteur l_D dans l'expression (4.26).
- Pour le problème diffusif, la longueur Λ est liée à la probabilité de réflexion ε par la relation suivante : $\varepsilon = (1 + a/\Lambda)^{-1}$, où a est la distance d'un saut de réflexion. Si l'on considère l'expression (4.27), le paramètre Λ *complexe* a toujours la dimension d'une longueur. On peut donc définir un paramètre ε adimensionné dont le sens «diffusif» peut être intéressant. En se souvenant que l'effet d'une capacité correspond à un certain retard dans le transport des charges, on peut imaginer un processus similaire pour la diffusion quand la surface de travail «capture» des particules pour un temps fini. Il peut être utile de garder cette approche en tête pour se faire une représentation de certains processus biologiques.

4.5 Interprétation probabiliste

Nous avons précédemment discuté l'interprétation physique de l'impédance de la surface de travail. En se remémorant le raisonnement conduisant à la décomposition spectrale de l'impédance effective, il est intéressant d'apporter un autre point de vue sur le même objet. Dans cette sous-section, nous allons présenter une interprétation probabiliste de l'impédance. Ces résultats peuvent être considérés comme la continuation logique de l'approche de Halsey et Leibig [62].

Revenons pour l'instant à l'approche discrète au moyen de l'opérateur d'auto-transport brownien Q . Nous rappelons que pour une frontière discrétisée, le vecteur $\mathbf{P}_0 = (I - Q)\mathbf{1}$ représente la distribution des probabilités d'arrivée sur les points frontière, où $\mathbf{1}$ est le vecteur dont les composantes sont égales à 1 (voir chapitres 1 et 2). Autrement dit, un marcheur aléatoire partant d'une source à distance finie atteint le site j de la frontière avec la probabilité $(\mathbf{P}_0)_j$. Comme $Q_{j,k}$ est la probabilité d'aller du site frontière j au site

frontière k , la composante $(Q\mathbf{P}_0)_j$ représente la probabilité d'arriver sur le site j après une seule réflexion sur la frontière (on considère la probabilité de réflexion toujours égale à 1). Plus généralement, $(Q^n\mathbf{P}_0)_j$ est la probabilité d'arriver sur le site j après exactement n réflexions sur la frontière. La somme de toutes ces probabilités, $(\mathbf{1} \cdot Q^n\mathbf{P}_0)$, donne la probabilité que le marcheur aléatoire effectue *au moins* n réflexions sur la frontière. Notons que cette probabilité décroît lorsque n augmente : après chaque réflexion, le marcheur aléatoire peut être absorbé par la source. Il est commode de normaliser la somme $(\mathbf{1} \cdot Q^n\mathbf{P}_0)$ par la probabilité totale d'arriver sur la frontière, $(\mathbf{1} \cdot \mathbf{P}_0)$:

$$B_n = \frac{(\mathbf{1} \cdot Q^n\mathbf{P}_0)}{(\mathbf{1} \cdot \mathbf{P}_0)}$$

Les coefficients B_n introduits pour la première fois par Halsey et Leibig [62] représentent la probabilité d'effectuer *au moins* n réflexions sur la frontière, conditionnée par la probabilité d'arriver sur la frontière. En particulier, le développement en série de l'opérateur \hat{T}_ω dans l'expression (4.24) permet de montrer que l'admittance de la cellule est une fonction génératrice de ces coefficients B_n :

$$RY_{cell}(\omega) = (1 - \lambda) \sum_{n=0}^{\infty} B_n \lambda^n \quad (4.29)$$

le paramètre λ dépendant de la fréquence ω par (4.25).

La différence entre deux coefficients B_n voisins, $b_n = B_n - B_{n+1}$, correspond à la probabilité d'effectuer exactement n réflexions (conditionnée par la probabilité d'arriver sur la frontière). En effet, on les représente comme :

$$b_n = \frac{(\mathbf{1} \cdot (I - Q)Q^n\mathbf{P}_0)}{(\mathbf{1} \cdot \mathbf{P}_0)} = \frac{(\mathbf{P}_0 \cdot Q^n\mathbf{P}_0)}{(\mathbf{1} \cdot \mathbf{P}_0)}$$

Cela signifie que le marcheur aléatoire arrive sur la frontière, effectue n réflexions et revient à la source sans être absorbé par la frontière. Ces coefficients sont normalisés :

$$\sum_{n=0}^{\infty} b_n = 1$$

De plus, on peut réexprimer les coefficients B_n à partir de b_n :

$$B_n = 1 - \sum_{k=0}^{n-1} b_k \quad (4.30)$$

Si l'on veut passer à la description continue, il faut remplacer tous les éléments discrets dans cette expression. D'abord, le vecteur \mathbf{P}_0 doit être remplacé par la densité ϕ_0^h . Ensuite, pour l'opérateur d'auto-transport brownien Q , on peut l'approcher par l'opérateur de Dirichlet-Neumann : $Q = I - a\mathcal{M}$. Enfin, le produit scalaire doit être considéré dans l'espace L^2 . On obtient donc (voir le chapitre 1 pour les détails) :

$$b_n = \frac{a\rho}{R} \left(\phi_0^h \cdot (I - a\mathcal{M})^n \phi_0^h \right)_{L^2}$$

Si l'on fixe l'indice n , le coefficient b_n tend vers 0 dans la limite continue ($a \rightarrow 0$) ce qui reflète le fait suivant : la distance a de sauts (réflexions) devient de plus en plus petite, il est donc plus difficile de quitter le voisinage de la frontière pour arriver sur la source. En revanche, si l'indice n croît lorsque a tend vers 0, on peut trouver une limite non triviale à cette quantité. On peut donc fixer une quantité $\lambda = na$ qui représente la distance moyenne de déplacement après n réflexions. Pour cette longueur, on considère la densité de probabilité que le mouvement brownien retourne à la source après avoir parcouru la distance moyenne λ : $b_\lambda d\lambda = b_n$. Comme $d\lambda$ correspond à a dans notre description, on obtient :

$$b_\lambda = \frac{\rho}{R} \left(\phi_0^h \cdot (I - a\mathcal{M})^{\lambda/a} \phi_0^h \right)_{L^2}$$

Il nous reste à prendre la limite pour a tendant vers 0 :

$$b_\lambda = \frac{\rho}{R} \zeta(\lambda) \quad \zeta(\lambda) = \left(\phi_0^h \cdot \exp[-\lambda\mathcal{M}] \phi_0^h \right)_{L^2} \quad (4.31)$$

La condition de normalisation pour les coefficients b_n implique la normalisation de la densité b_λ :

$$\int_0^\infty b_\lambda d\lambda = 1$$

ou bien la normalisation suivante pour la nouvelle fonction $\zeta(\lambda)$:

$$\int_0^\infty \zeta(\lambda) d\lambda = \frac{R}{\rho} \quad (4.32)$$

Cette fonction peut être représentée à l'aide de la décomposition spectrale de l'opérateur de Dirichlet-Neumann :

$$\zeta(\lambda) = \sum_{\alpha} F_{\alpha} e^{-\lambda\mu_{\alpha}} \quad (4.33)$$

Considérons maintenant la décomposition spectrale (4.11) de l'impédance effective $Z(\Lambda)$. En utilisant la relation simple

$$\int_0^\infty e^{-\xi x} d\xi = \frac{1}{x}$$

on peut représenter l'impédance effective comme :

$$Z(\Lambda) = \rho\Lambda \sum_{\alpha} F_{\alpha} \int_0^\infty e^{-\xi(1+\Lambda\mu_{\alpha})} d\xi$$

Le changement de variable d'intégration $\lambda = \xi\Lambda$ conduit à l'expression :

$$Z(\Lambda) = \rho \int_0^\infty e^{-\lambda/\Lambda} \zeta(\lambda) d\lambda \quad (4.34)$$

Nous avons donc trouvé que l'impédance effective est égale à la transformée de Laplace de la fonction $\zeta(\lambda)$, elle-même proportionnelle à la densité de probabilité que le mouvement brownien revienne à la source après avoir parcouru la distance moyenne λ . Autrement dit, la fonction $\zeta(\lambda)$ tient compte des absorptions *sur la source*. D'autre part, le terme exponentiel $e^{-\lambda/\Lambda}$ correspond à la distribution du nombre moyen de réflexions avant l'absorption *sur la frontière* (voir section 3.3.1). On voit donc que l'impédance effective met en regard deux «mécanismes» d'absorption, sur la source et sur la frontière.

En utilisant la décomposition spectrale (4.20), on peut écrire l'admittance de la cellule $Y_{cell}(\Lambda)$ sous la forme :

$$Y_{cell}(\Lambda) = \frac{1}{R\Lambda} \int_0^\infty d\lambda e^{-\lambda/\Lambda} \left(\frac{\rho}{R} \sum_\alpha \frac{F_\alpha}{\mu_\alpha} e^{-\lambda\mu_\alpha} \right)$$

La somme entre parenthèses s'écrit alors :

$$B_\lambda = \frac{\rho}{R} \sum_\alpha \frac{F_\alpha}{\mu_\alpha} e^{-\lambda\mu_\alpha} = 1 - \frac{\rho}{R} \int_0^\lambda \zeta(\lambda') d\lambda' = 1 - \int_0^\lambda b_{\lambda'} d\lambda'$$

La dernière intégrale correspond à la somme des coefficients b_n : la fonction B_λ correspond donc aux coefficients B_n (à comparer avec la relation (4.30)). Nous obtenons donc l'admittance de la cellule sous la forme :

$$R Y_{cell}(\Lambda) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\infty d\lambda e^{-\lambda/\Lambda} B_\lambda$$

Cette relation est l'analogue continu de l'expression (4.29) obtenue par de Halsey et Leibig. La fonction B_λ y est la probabilité que le mouvement brownien réfléchi (sans absorption sur la frontière!) se déplace *au moins* à la distance moyenne λ .

Si la source tend vers l'infini, la densité de probabilité b_λ tend vers 0, car le retour à la source devient de plus en plus difficile. En revanche, la fonction $\zeta(\lambda)$ est définie à l'aide de la densité ϕ_0^h normalisée qui possède une limite non triviale lorsque la source tend vers l'infini. Par conséquent, la représentation (4.34) reste toujours valable.

La fonction $\zeta(\lambda)$ présente le comportement asymptotique suivant :

- lorsque λ tend vers 0 :

$$\zeta(\lambda) \simeq \sum_\alpha F_\alpha = \frac{1}{S_{dir}}$$

- lorsque λ tend vers l'infini :

$$\zeta(\lambda) \simeq F_0 = \frac{1}{S_{tot}}$$

- si l'impédance présente un comportement anormal, $Z(\Lambda) \sim \Lambda^\beta$, on trouve :

$$\zeta(\lambda) \sim \lambda^{\beta-1}$$

Sur cet exemple, on voit que l'étude de la fonction $\zeta(\lambda)$ est complètement équivalent à l'étude de l'impédance. De plus, $\zeta(\lambda)$ est une caractéristique purement géométrique

déterminée par l'opérateur de Dirichlet-Neumann.

4.6 Comportement anormal de l'impédance effective

Pour une frontière autosimilaire, on peut reproduire le raisonnement de Halsey et Leigbig pour déterminer l'exposant β de l'impédance. Pour plus de simplicité, on se restreint au cas bidimensionnel où la frontière $\partial\Omega$ est une courbe. Dans cette section, nous allons utiliser la notion d'exposant de corrélation $\tau(2)$ de la mesure harmonique dont une description détaillée est fournie au chapitre 6. Rappelons simplement que c'est ici l'exposant de la loi d'échelle du deuxième moment de la mesure harmonique.

Considérons l'expression (4.31) de la fonction $\zeta(\lambda)$. A un facteur R/ρ près, cette fonction représente la densité de probabilité b_λ que le mouvement brownien réfléchi arrive sur la frontière $\partial\Omega$ (densité ϕ_0^h), parcourt une distance moyenne λ (opérateur $e^{-\lambda\mathcal{M}}$), puis revienne à la source⁷ (densité ϕ_0^h). Le fait que le mouvement brownien réfléchi parcourt une distance moyenne λ suggère l'approximation suivante : la position de la dernière réflexion avant le retour à la source est distribuée uniformément sur un intervalle curviligne de périmètre λ . Cette approximation comporte deux hypothèses indépendantes :

1. On néglige la possibilité d'explorer l'extérieur de l'intervalle curviligne ;
2. On suppose que la distribution est uniforme sur cet intervalle (grâce à l'infinité de réflexions sur la frontière).

Notons que cette construction ressemble à la région caractéristique d'absorption introduite au chapitre 3. La seule différence est liée au «mécanisme» d'arrêt : soit par absorption partielle sur la frontière, soit par absorption sur la source.

On peut ensuite poursuivre un traitement similaire à la procédure *d'agraindissement* utilisée dans l'approximation de l'arpenteur décrite au chapitre 1. En effet, on divise la frontière $\partial\Omega$ en plusieurs intervalles curvilignes $\partial\Omega_k$ de périmètre λ , dont on introduit les probabilités p_k de les atteindre :

$$p_k = \int_{\partial\Omega_k} \phi_0^h(s) ds$$

D'après l'approximation précédente, le mouvement brownien arrivé sur l'intervalle curviligne $\partial\Omega_k$ reste dans cet intervalle avant le retour à la source. Comme la position de la dernière réflexion est distribuée de façon uniforme, avec une densité λ^{-1} (l'inverse du périmètre de l'intervalle), la probabilité de retour est égale à $\lambda^{-1}p_k$. Par conséquent, sous cette approximation, la probabilité b_λ s'écrit comme la somme :

$$b_\lambda \simeq \lambda^{-1} \sum_k p_k^2$$

Les probabilités $\{p_k\}$ représentent la mesure harmonique à l'échelle caractéristique δ_λ de l'intervalle curviligne (voir le chapitre 6 pour les détails). En particulier, la somme par rapport à l'indice k représente le deuxième moment de la mesure harmonique. En utilisant le fait que la frontière est une (pré)fractale autosimilaire de dimension fractale

⁷Grâce à la réversibilité du mouvement brownien, la probabilité d'arriver dans un voisinage d'un point frontière depuis une source est égale à la probabilité de revenir à la source depuis ce voisinage.

D_f , on exprime l'échelle δ_λ en fonction de λ et de ℓ , la valeur de coupure minimale (la plus petite longueur caractéristique de la frontière) :

$$\delta_\lambda \simeq \ell \left(\frac{\lambda}{\ell} \right)^{1/D_f}$$

De plus, la mesure harmonique définie sur une fractale autosimilaire présente des propriétés multifractales. En particulier, le deuxième moment de cette mesure varie comme $(\delta/L)^{\tau(2)}$, où $\tau(2)$ est l'exposant de corrélation de la mesure harmonique et L le diamètre de la frontière. Finalement, on obtient :

$$\zeta(\lambda) \sim \lambda^{-1} \left(\frac{\delta_\lambda}{L} \right)^{\tau(2)} \sim \lambda^{\beta-1} \quad \beta = \frac{\tau(2)}{D_f} \quad (4.35)$$

L'impédance $Z(\Lambda)$ s'écrivant comme la transformée de Laplace de la fonction $\zeta(\lambda)$, on en déduit son comportement «anormal» :

$$Z(\Lambda) \sim \Lambda^\beta$$

Dans le cas multidimensionnel, l'exposant β est égal à :

$$\beta = \frac{\tau(2) - d + 2}{D_f - d + 2}$$

Cette relation a été établie par Halsey et Leibig sur la base de leur théorie *semi-continue* (voir chapitre 1). Il faut souligner que notre approche *continue* permet de retrouver cette relation de manière plus rigoureuse. Notons que l'approximation sur l'intervalle caractéristique joue un rôle central dans les deux approches.

Il est intéressant de faire une comparaison avec l'approximation de l'arpenteur développée par Sapoval [126]. Dans le cadre de cette approximation, on remplace le problème de l'équation de Laplace avec condition aux limites mixte par un autre problème de Laplace avec condition aux limites de Dirichlet, mais sur une nouvelle frontière *agrainée*, à l'échelle physique Λ (voir chapitre 1). Pour construire la frontière agrainée, on divise la frontière d'origine en plusieurs intervalles curvilignes, chacun de périmètre Λ , et l'on remplace chaque intervalle par un segment linéaire correspondant (Fig. 1.14). L'admittance de la frontière se calcule ensuite comme la somme des admittances Y_k de chaque segment linéaire dont les valeurs ne dépendent pas de la position du segment. Finalement, pour une frontière autosimilaire, on relie la longueur du segment $\ell(\Lambda)$ au périmètre Λ par $\ell(\Lambda) = \ell(\Lambda/\ell)^{1/D_f}$, d'où l'on tire :

$$Z(\Lambda) \sim \rho \left(\frac{\Lambda}{\ell} \right)^\beta \quad \beta = \frac{1}{D_f}$$

On voit que dans l'expression de l'exposant β , il manque le facteur $\tau(2)$ (l'exposant de corrélation de la mesure harmonique). Schématiquement, cette différence provient du traitement des admittances Y_k . Dans l'approximation de l'arpenteur, on suppose que les Y_k sont indépendantes de la position de chaque segment, c'est-à-dire que tous les segments sont équivalents vis-à-vis de l'accès. En revanche, la «corrélation» entre les différents

segments du point de vue de l'accès par le mouvement brownien (probabilités p_k d'arriver sur ces segments) a été prise en compte dans la description précédente, ce qui introduit l'exposant de corrélation $\tau(2)$ de la mesure harmonique.

4.7 Surfaces particulières

Nous avons vu que l'on peut définir l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour n'importe quel domaine à frontière bornée lisse (ou lissée). La définition de cet opérateur étant assez complexe, il est important d'étudier ses propriétés spectrales pour commencer sur des frontières simples. Dans certains des cas présentés ci-dessous, on peut déterminer le spectre et les fonctions propres de façon explicite.

4.7.1 Disque

Nous commençons nos études des propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann par le cas le plus simple. Soit $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^2 : |x| < r_1\}$ le disque de rayon r_1 dont la frontière $\partial\Omega$ est un cercle. D'après la définition générale donnée dans la section 4.1, il faut résoudre le problème de Dirichlet suivant : pour une fonction donnée f de $\partial\Omega$ dans \mathbb{R} , il faut résoudre l'équation de Laplace dans le domaine Ω :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u = f \quad (x \in \partial\Omega)$$

L'équation de Laplace en coordonnées polaires est :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (4.36)$$

La séparation des variables réduit cette équation aux dérivées partielles à deux équations indépendantes (voir annexe A.1). La solution générale s'écrit comme une somme d'harmoniques :

$$u(r, \varphi) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (A_m r^m + B_m r^{-m}) e^{im\varphi} \quad (4.37)$$

La fonction f définie sur le cercle $\partial\Omega$ ne dépend que de l'angle polaire φ . Après avoir développé cette fonction en séries de Fourier, on peut étudier le problème réduit :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u(r_1, \varphi) = e^{im\varphi}$$

avec une seule harmonique $e^{im\varphi}$. En utilisant la représentation générale (4.37), on trouve la solution *lisse* de ce problème :

$$u(r, \varphi) = \left(\frac{r}{r_1} \right)^{|m|} e^{im\varphi}$$

($A_m = r_1^{-m}$ et $B_m = 0$ pour $m \geq 0$; $A_m = 0$ et $B_m = r_1^m$ pour $m < 0$). En prenant la dérivée normale sur la frontière $\partial\Omega$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{\partial\Omega} = \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=r_1} = \frac{|m|}{r_1} e^{im\varphi}$$

Par conséquent, l'application de l'opérateur de Dirichlet-Neumann à une harmonique donne :

$$[\mathcal{M}e^{im\varphi}] = \frac{|m|}{r_1} e^{im\varphi}$$

Les harmoniques $e^{im\varphi}$ sont donc les fonctions propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} . Comme ces fonctions forment une base complète de $L^2(\partial\Omega)$, on a ainsi déterminé toutes les fonctions propres de cet opérateur. Ses valeurs propres sont :

$$\mu_m = \frac{|m|}{r_1} \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad (4.38)$$

Nous voyons que toutes les valeurs propres (sauf $\mu_0 = 0$) sont positives et deux fois dégénérées. En tenant compte la dégénérescence, on peut réécrire l'expression (4.38) comme :

$$\mu_\alpha = \frac{2\pi\alpha}{L_{tot}} \quad (\alpha \in \mathbb{Z}_0)$$

où $L_{tot} = 2\pi r_1$ est le périmètre du cercle.

Le problème extérieur se résout de la même façon. La solution générale du problème de Dirichlet pour le domaine $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^2 : |x| > r_1\}$ est toujours donnée par l'expression (4.37). En prenant une seule harmonique sur la frontière $\partial\Omega$, on trouve la solution du problème réduit :

$$u(r, \varphi) = \left(\frac{r_1}{r}\right)^{|m|} e^{im\varphi}$$

La dérivée normale donne le même résultat :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{\partial\Omega} = -\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=r_1} = \frac{|m|}{r_1} e^{im\varphi}$$

On voit donc que l'opérateur de Dirichlet-Neumann a les mêmes valeurs propres et fonctions propres pour le problème intérieur et le problème extérieur.

Si l'on considère un anneau circulaire $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^2 : r_1 < |x| < r_2\}$ dont la frontière représente la surface de travail (cercle de rayon r_1) et la source (cercle de rayon r_2), les vecteurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann sont toujours les harmoniques $e^{im\varphi}$ en raison de la symétrie par rotation. Ses valeurs propres sont déterminées dans l'annexe C.1 :

$$\mu_m = \frac{|m|}{r_1} \frac{(r_2/r_1)^{2|m|} + 1}{(r_2/r_1)^{2|m|} - 1} \quad (m \in \mathbb{Z})$$

Lorsque la source tend vers l'infini ($r_2 \rightarrow \infty$), on retrouve le résultat précédent (4.38)

4.7.2 Sphère

Considérons une boule $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^3 : |x| < r_1\}$ de rayon r_1 . L'équation de Laplace en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} \right] = 0 \quad (4.39)$$

La solution générale de cette équation est :

$$u(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (A_{l,m} r^l + B_{l,m} r^{-l-1}) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (4.40)$$

où les harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ forment une base complète de $L^2(\partial\Omega)$ (voir annexe A.2). En développant la fonction donnée f de $\partial\Omega$ dans \mathbb{R} sur cette base, on peut étudier le problème réduit :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u(r_1, \theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

dont la solution est :

$$u(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{r}{r_1} \right)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

En prenant la dérivée normale, on obtient la relation suivante :

$$[\mathcal{M}Y_{l,m}(\theta, \varphi)] = \frac{l}{r_1} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Les harmoniques sphériques sont donc les fonctions propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. Ses valeurs propres sont strictement positives et $(2l+1)$ fois dégénérées (sauf $\mu_0 = 0$) :

$$\mu_{l,m} = \frac{l}{r_1}, \quad l \in \mathbb{Z}_0, \quad m \in \{-l, \dots, l\} \quad (4.41)$$

Il est intéressant de noter que l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} pour une boule coïncide avec un opérateur introduit par Dirac en mécanique quantique [22]. On sait que l'atome d'hydrogène se décrit par trois nombres quantiques : le nombre quantique principal n , le nombre quantique orbital l et le nombre quantique magnétique m . Deux derniers nombres sont associés aux indices des harmoniques sphériques. L'opérateur de Dirichlet-Neumann pour une boule correspond alors à l'opérateur du nombre quantique orbital de l'atome d'hydrogène. En particulier, la dégénérescence des valeurs propres de cet opérateur est identique à la dégénérescence de spin.

Le problème extérieur se résout de la même façon. La solution générale du problème de Dirichlet dans le domaine $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^3 : |x| > r_1\}$ est toujours donnée par l'expression (4.40). On considère le problème réduit :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u(r_1, \theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad u \rightarrow 0 \quad (|x| \rightarrow \infty)$$

(la dernière condition est nécessaire pour que le problème soit bien posé). La solution est

donc :

$$u(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-l-1} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

En prenant la dérivée normale, on a :

$$[\mathcal{M}Y_{l,m}(\theta, \varphi)] = \frac{l+1}{r_1} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

ce qui donne les valeurs propres suivantes :

$$\mu_{l,m} = \frac{l+1}{r_1}, \quad l \in \mathbb{Z}_0, \quad m \in \{-l, \dots, l\} \quad (4.42)$$

On voit maintenant clairement la différence entre le problème intérieur et le problème extérieur dans le cas tridimensionnel : les valeurs propres $\mu_{l,m}$ sont strictement positives pour le problème extérieur, tandis que $\mu_{0,0}$ est nul pour le problème intérieur. Par conséquent, l'opérateur de Dirichlet-Neumann est *inversible* dans le cas d'un problème extérieur. Ce résultat est lié au fait que le problème de Neumann extérieur possède une solution unique. D'autre part, ce résultat traduit également le fait que le mouvement brownien en 3 dimensions peut partir à l'infini (sans jamais revenir sur la frontière) avec une probabilité non nulle.

Si l'on considère un anneau tridimensionnel (couche sphérique) $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^3 : r_1 < |x| < r_2\}$ dont la frontière représente la surface de travail (sphère de rayon r_1) et la source (sphère de rayon r_2), les vecteurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann sont les harmoniques sphériques en raison de la symétrie par rotation. Les valeurs propres sont déterminées dans l'annexe C.2 :

$$\mu_{l,m} = \frac{1}{r_1} \frac{(l+1) + l(r_1/r_2)^{2l+1}}{1 - (r_1/r_2)^{2l+1}}$$

A la limite r_2 tendant vers l'infini, on retrouve le résultat précédent (4.42).

4.7.3 Rectangle

Une cellule électrolytique simple peut être représentée comme un rectangle $\Omega = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 : 0 < x < L, 0 < y < h\}$ dont l'arête horizontale $\partial\Omega_1 = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 : 0 < x < L, y = 0\}$ représente la surface de travail et l'arête opposée $\partial\Omega_2 = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 : 0 < x < L, y = h\}$ correspond à la source. L'introduction de conditions périodiques sur les arêtes verticales, $u(x+L, y) = u(x, y)$, permet d'écrire la solution générale de l'équation de Laplace dans le rectangle Ω sous la forme :

$$u(x, y) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(A_m e^{2\pi i m x / L} + B_m e^{-2\pi i m x / L} \right) e^{-2\pi m y / L}$$

La condition aux limites sur la source, $u(x, y = h) = 0$, conduit à :

$$u(x, y) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m e^{2\pi i m x / L} \sinh[2\pi m(h - y)/L]$$

En prenant la condition aux limites sur la surface de travail $u_m(x, y = 0) = e^{2\pi i m x/L}$, on obtient la solution particulière :

$$u_m(x, y) = \frac{\sinh(2\pi m(h - y)/L)}{\sinh(2\pi m h/L)} e^{2\pi i m x/L}$$

La dérivée normale prise sur la surface de travail donne :

$$\left(\frac{\partial u_m}{\partial n}\right)_{\partial\Omega_1} = -\left(\frac{\partial u_m}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{2\pi m}{L} \frac{\cosh(2\pi m h/L)}{\sinh(2\pi m h/L)} e^{2\pi i m x/L}$$

d'où l'on tire les valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann :

$$\mu_m = \frac{2\pi m}{L} \frac{\cosh(2\pi m h/L)}{\sinh(2\pi m h/L)} \quad (4.43)$$

Notons que la dépendance par rapport à la hauteur h est très faible à partir de $h \geq L$: même pour $m = 1$, l'écart de $\cosh(2\pi)/\sinh(2\pi)$ à 1 est de l'ordre de $7 \cdot 10^{-6}$. A la limite h tend vers l'infini, on trouve les valeurs propres $\mu_m = 2\pi|m|/L$ correspondant à l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour un demi-plan périodique.

La valeur propre minimale μ_0 s'obtient formellement en prenant la limite $m \rightarrow 0$ dans l'expression (4.43) :

$$\mu_0 = \frac{1}{h}$$

Ce résultat peut se déduire plus rigoureusement en prenant la dérivée normale de la solution du problème correspondant : $u(x, y) = (h - y)/h$.

4.7.4 Parallélépipède

La même analyse peut être effectuée pour un parallélépipède :

$$\Omega = \{(x_1, x_2, y) \in \mathbb{R}^3 : 0 < x_1 < L_1, 0 < x_2 < L_2, 0 < y < h\}$$

Les deux faces horizontales représentent la surface de travail et la source, tandis que, sur les quatre autres faces, on impose des conditions périodiques :

$$u(x_1, x_2, y) = u(x_1 + L_1, x_2, y) = u(x_1, x_2 + L_2, y)$$

La solution générale de l'équation de Laplace dans le parallélépipède Ω avec les conditions périodiques précédentes et la condition $u(x_1, x_2, y = h) = 0$ sur la source s'écrit :

$$u(x_1, x_2, y) = \sum_{m_1=-\infty}^{\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{\infty} A_{m_1, m_2} e^{2\pi i m_1 x_1/L_1} e^{2\pi i m_2 x_2/L_2} \sinh\left(2\pi \alpha_{m_1, m_2} \frac{h - y}{L}\right)$$

avec les coefficients :

$$\alpha_{m_1, m_2} = \sqrt{\left(\frac{L_2}{L_1}\right) m_1^2 + \left(\frac{L_1}{L_2}\right) m_2^2} \quad L = \sqrt{L_1 L_2}$$

Pour une fonction donnée $e^{2\pi i m_1 x_1/L_1} e^{2\pi i m_2 x_2/L_2}$, on trouve la solution :

$$u(x_1, x_2, y) = \frac{\sinh(2\pi \alpha_{m_1, m_2} (h - y)/L)}{\sinh(2\pi \alpha_{m_1, m_2} h/L)} e^{2\pi i m_1 x_1/L_1} e^{2\pi i m_2 x_2/L_2}$$

ce qui donne les valeurs propres suivantes :

$$\mu_{m_1, m_2} = 2\pi \alpha_{m_1, m_2} \frac{\cosh(2\pi \alpha_{m_1, m_2} h/L)}{\sinh(2\pi \alpha_{m_1, m_2} h/L)} \quad (m_1, m_2 \in \mathbb{Z})$$

A la limite $h \rightarrow \infty$, on obtient :

$$\mu_{m_1, m_2} = \frac{2\pi}{L} \sqrt{\left(\frac{L_2}{L_1}\right) m_1^2 + \left(\frac{L_1}{L_2}\right) m_2^2} \quad (m_1, m_2 \in \mathbb{Z})$$

En particulier, dans le cas d'un carré ($L_1 = L_2 = L$), on a :

$$\mu_{m_1, m_2} = \frac{2\pi}{L} \sqrt{m_1^2 + m_2^2} \quad (m_1, m_2 \in \mathbb{Z})$$

On voit que ces valeurs propres au moins quatre fois dégénérées (sauf $\mu_{0,0} = 0$).

4.7.5 Généralisation multidimensionnelle

Si l'on parcourt rapidement les exemples précédents, on peut souligner les lister qui nous permettent de séparer les variables et de résoudre le problème de façon explicite. Ce sont la symétrie de rotation pour le disque et la sphère et la symétrie de translation pour le rectangle et le parallélépipède (au travers des conditions périodiques). On peut les utiliser de manière plus générale dans le cas multidimensionnel. Le calcul des valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour la boule $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^d : |x| < r_1\}$ conduit à la relation :

$$\mu_{l,m} = \frac{l}{r_1}, \quad l \in \mathbb{Z}_0, \quad m \in \{1, \dots, n_l\}, \quad n_l = \frac{(2l + d - 2)}{(d - 2)} \frac{(l + d - 3)!}{(d - 3)! l!} \quad (4.44)$$

ce qui montre que la valeur propre μ_l est n_l fois dégénérée (voir annexe C.3).

Pour un hypercube de taille L dans l'espace à d dimensions, le calcul précédent se généralise immédiatement :

$$\mu_{m_1, \dots, m_{d-1}} = \frac{2\pi}{L} \left(\sum_{i=1}^{d-1} m_i^2 \right)^{1/2} \quad (m_1, \dots, m_{d-1} \in \mathbb{Z})$$

Ces valeurs propres au moins 2^{d-1} fois dégénérées (sauf $\mu_{0, \dots, 0} = 0$).

4.7.6 Conséquences importantes

On pourrait ne voir dans les calculs précédents qu'un jeu mathématique sur des équations différentielles, mais ce serait une erreur. Bien que les frontières simples ne soient pas réalistes dans bien des cas et qu'elles ne permettent pas d'appréhender l'influence de

la complexité géométrique, les résultats obtenus ci-dessus sont nécessaires. Ils permettent de tirer au moins trois conclusions importantes :

- Dans le cas bidimensionnel, les valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann peuvent être ordonnées en une suite croissante qui correspond à la croissance des fréquences spatiales des modes propres : $\omega_m = |m| = r_1 \mu_m$ (voir sous-section 4.7.1). La même analogie entre fréquences spatiales et valeurs propres peut être envisagée dans le cas multidimensionnel.
- Comme les valeurs propres sont homogènes à des inverses de longueur, les grandes valeurs propres correspondent aux petites échelles de la frontière. En utilisant le fait que toute surface lisse à petite échelle ressemble à une surface plane, on peut en déduire le comportement asymptotique des valeurs propres de l'opérateur \mathcal{M} pour une surface lisse arbitraire. Autrement dit, la différence entre une surface complexe mais lisse et la surface plane se manifeste essentiellement sur un nombre réduit de valeurs propres, situées au début du spectre. Le reste du spectre est quant à lui peu modifié. Notons que la dégénérescence du spectre pour la surface plane est une propriété particulière due aux symétries implicites. Dans le cas général, cette dégénérescence est normalement brisée.
- La conclusion précédente permet de calculer le comportement asymptotique de la densité d'états pour n'importe quelle dimension d de l'espace. La densité d'états intégrée $\mathcal{N}_d(\mu)$ est définie comme le nombre d'états dont les valeurs propres sont inférieures à μ . En utilisant l'expression (4.44) pour la dégénérescence n_l , on obtient cette densité pour une boule dans l'espace de d dimensions :

$$\mathcal{N}_d(\mu) = \sum_{l=0}^{[\mu]} \frac{(2l + d - 2)}{(d - 2)} \frac{(l + d - 3)!}{(d - 3)! l!}$$

où $[\mu]$ désigne la partie entière de μ . Par exemple, dans le cas tridimensionnel, on obtient $\mathcal{N}_3(\mu) = ([\mu] + 1)^2$. Dans le cas général, on peut trouver le comportement asymptotique de la densité $\mathcal{N}_d(\mu)$ lorsque μ tend vers l'infini :

$$\mathcal{N}_d(\mu) \sim \frac{2}{(d - 1)!} \mu^{d-1} \quad (\mu \rightarrow \infty)$$

Par conséquent, si l'on ordonne les valeurs propres en une suite croissante $\{\mu_\alpha\}$, on trouve le comportement asymptotique :

$$\mu_\alpha \sim \alpha^{1/(d-1)} \quad (\alpha \rightarrow \infty)$$

On voit tout de suite apparaître une différence importante entre les cas bidimensionnel et tridimensionnel. La densité $\mathcal{N}_2(\mu)$ varie linéairement avec μ : qualitativement, les valeurs propres μ_α sont distribuées de façon uniforme, avec un écart constant⁸. En revanche, la densité $\mathcal{N}_3(\mu)$ varie comme μ^2 , c'est-à-dire que les valeurs propres deviennent de plus en plus denses lorsque μ augmente.

⁸Ce résultat est exact pour un disque où les valeurs propres sont égales à $|m|/r_1$ (avec un écart $1/r_1$), et il est asymptotiquement vrai pour les autres domaines dans la limite μ tendant vers l'infini.

4.8 Conclusion

Guidés notre intuition selon laquelle la description discrète par l'opérateur d'auto-transport brownien devait se transformer naturellement en une description continue pour des pas de réseau de plus en plus petits, nous avons identifié au chapitre 3 l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} comme cet analogue continu. Cet opérateur autoadjoint possède un spectre discret et permet de déduire une décomposition spectrale pour des quantités physiques qui nous intéressent (admittance, impédance spectroscopique, etc.). On voit alors que l'influence d'une géométrie complexe de l'interface sur les propriétés de transport laplacien s'exprime totalement au travers des valeurs propres μ_α de l'opérateur \mathcal{M} et des composantes spectrales F_α (qui sont les carrés des coefficients de la densité de la mesure harmonique dans la base des vecteurs propres de l'opérateur \mathcal{M}). Comme l'opérateur de Dirichlet-Neumann ne dépend que de la forme du domaine Ω , les quantités μ_α et F_α sont des caractéristiques purement géométriques que l'on appelle *spectre géométrique* de l'interface. Après avoir donné une interprétation physique aux valeurs propres μ_α et aux composantes spectrales F_α , nous avons présenté une interprétation probabiliste, ce qui nous a permis de retrouver la relation de Halsey et Leibig reliant l'exposant β de l'impédance en régime fractal, la dimension fractale D_f d'une frontière autosimilaire et l'exposant de corrélation $\tau(2)$ de la mesure harmonique sur cette frontière.

Dans quelques cas particuliers de géométrie simple, nous avons étudié l'opérateur de Dirichlet-Neumann analytiquement. Cette étude a permis de «sonder» les difficultés que l'on pourrait rencontrer dans des cas plus généraux, et de déduire également le comportement asymptotique des valeurs propres.

Chapitre 5

Le transport laplacien aux interfaces irrégulières

Les trois chapitres précédents ont été consacrés au développement d'une approche théorique permettant de décrire les phénomènes de transport laplacien à l'aide de la décomposition spectrale de l'impédance sur la base d'un opérateur autoadjoint (opérateur de Dirichlet-Neumann) associé aux propriétés géométriques de la frontière. Ce chapitre contient les résultats numériques concernant les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour des interfaces irrégulières et, par conséquent, les propriétés de transport à travers de ces interfaces.

Une discussion, portant sur l'approximation de l'opérateur de Dirichlet-Neumann par l'opérateur d'auto-transport brownien, sera menée dans la section 5.1. Comme cette technique de calcul est adaptée à un réseau carré ou cubique, il est naturel de considérer des interfaces aisément représentables sur ce réseau. Les bons candidats sont la courbe de Von Koch quadrangulaire et la surface de Von Koch cubique. De manière générale, on considère une cellule dont la source est placée à l'infini ($h = \infty$). On s'intéresse tout d'abord à l'impédance spectroscopique dont la dépendance par rapport à la distance h est très faible (voir section 5.2). Il est donc commode de mettre la source à l'infini afin d'éliminer ce paramètre supplémentaire (la distance h) lorsque l'on veut comparer différentes géométries. Dans ce cas, l'impédance spectroscopique est égale à l'impédance effective dont la décomposition spectrale est déterminée par les valeurs propres μ_α et les composantes spectrales F_α . L'étude numérique de ces quantités, appelées *spectre géométrique*, permettra donc de comprendre directement le comportement physique du système considéré.

Nous débuterons l'étude du transport laplacien aux interfaces irrégulières par des géométries simples comme un pore carré (voir section 5.2). Nous considérerons ensuite en détails les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour des frontières autosimilaires, pour le cas de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ (voir section 5.3). Deux autres courbes de Von Koch ainsi que les surfaces de Von Koch cubiques seront étudiées dans les sections 5.4, 5.5 et 5.6. Les résultats obtenus permettront enfin de développer un modèle analytique de l'impédance spectroscopique dans la section 5.7. Une conclusion sera exposée dans la section 5.8.

5.1 Approximation par l'opérateur d'auto-transport brownien

Sauf pour des surfaces particulières, les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann ne peuvent pas être déterminées de façon explicite, et l'on doit avoir recours à des méthodes numériques. On peut distinguer deux approches :

1. On commence par diviser la frontière $\partial\Omega$ en plusieurs morceaux, puis l'on construit une matrice représentant l'opérateur de Dirichlet-Neumann à l'aide de la théorie du potentiel (continu).
2. On considère un domaine discrétisé Ω' pour lequel la construction de l'opérateur d'auto-transport brownien Q est déjà réalisée dans la section 2.2. En tirant parti du fait que l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} s'obtient comme limite continue ($a \rightarrow 0$) de l'opérateur $(I - Q)/a$, on peut déterminer les propriétés spectrales de \mathcal{M} à partir de celles de Q .

Du point de vue algorithmique, ces deux approches sont à peu près équivalentes. La première approche, plus directe, semble être plus simple par au moins deux raisons : l'on n'a pas besoin d'un réseau intermédiaire et le potentiel continu est normalement plus facile à calculer. Cependant, elle présente également des inconvénients : en particulier, le potentiel continu pour un domaine périodique est plus complexe que le potentiel dans le cas discret, et les résultats du calcul sont difficiles à vérifier. En revanche, le cas discret permet d'exploiter la signification probabiliste des éléments de l'opérateur Q . Nous avons donc retenu la deuxième approche.

Le schéma de calcul est simple : pour l'interface considérée, nous introduisons le réseau carré, cubique ou hypercubique en tenant compte des trois étapes de discrétisation décrites au chapitre 2. Le paramètre de réseau a est choisi de telle façon que le calcul de l'opérateur d'auto-transport brownien prenne un temps raisonnable. Pour que l'opérateur Q soit correctement représenté par une matrice finie, on utilise des conditions périodiques. Enfin, on a la possibilité d'introduire une source plane à une distance quelconque.

Dès que l'opérateur Q est construit, on détermine son spectre (la suite des valeurs propres $q_\alpha^{(a)}$) ainsi que les vecteurs propres $\mathbf{V}_\alpha^{(a)}$ correspondants (nous rajoutons la notation a pour souligner que ces caractéristiques dépendent de la discrétisation). Si la source se trouve à distance finie, le vecteur $\mathbf{P}_0^{h,(a)}$ représentant la densité de la mesure harmonique peut être déterminé à l'aide de la normalisation de l'opérateur d'auto-transport brownien (voir chapitre 2) :

$$\mathbf{P}_0 = [I - Q]\mathbf{1} \quad \mathbf{P}_0^{h,(a)} = \frac{\mathbf{P}_0}{a^{d-1}(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{1})}$$

où $\mathbf{1}$ est le vecteur dont les composantes sont égales à 1.

En revanche, si la source se trouve à une distance infinie, ce calcul n'est plus valable. En effet, la normalisation de l'opérateur Q implique que $\mathbf{P}_0 = 0$, ce qui nous empêche de déterminer numériquement le vecteur normalisé $\mathbf{P}_0^{h,(a)}$ (bien que ce vecteur soit parfaitement bien défini dans le cas d'une source à l'infini). Pour contourner cette difficulté, on peut utiliser la faible dépendance du vecteur $\mathbf{P}_0^{h,(a)}$ par rapport à la distance entre la surface de travail et la source. Il suffit donc de faire un calcul supplémentaire en présence d'une source située à grande distance (mais finie) ce qui nous donne le vecteur \mathbf{P}_0 . Après normalisation, le vecteur $\mathbf{P}_0^{h,(a)}$ ne dépend presque pas de la distance, et on peut alors uti-

liser ce même vecteur pour un problème où la source se trouve à l'infini. On peut justifier cette astuce numérique en effectuant le calcul pour une source à différentes distances et puis en vérifiant que le vecteur $\mathbf{P}_0^{h,(a)}$ est indépendant de cette distance.

Lorsque l'on passe à la limite continue, les quantités $(1 - q_\alpha^{(a)})/a$ tendent vers les valeurs propres μ_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, et les vecteurs $\mathbf{V}_\alpha^{(a)}$ tendent vers ses vecteurs propres \mathbf{V}_α . Enfin, le vecteur $\mathbf{P}_0^{h,(a)}$ s'approche de la densité de la mesure harmonique. Comme l'on s'intéresse à l'impédance spectroscopique, on peut se limiter à l'étude des valeurs propres μ_α et des composantes spectrales F_α :

$$\mu_\alpha = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1 - q_\alpha^{(a)}}{a} \quad F_\alpha = \lim_{a \rightarrow 0} F_\alpha^{(a)} \quad (5.1)$$

($F_\alpha^{(a)}$ est le carré du produit scalaire entre les vecteurs $\mathbf{P}_0^{h,(a)}$ et $\mathbf{V}_\alpha^{(a)}$). A priori, si l'on prend un paramètre a très petit, on peut estimer ces quantités avec une bonne précision. Cependant, pour chaque frontière, il existe un seuil technique a_{min} en deçà duquel le calcul devient extrêmement long et même inaccessible. Plus l'interface est complexe, plus la valeur de a_{min} est contraignante (voir chapitre 2). En pratique, le choix du paramètre a est assez limité.

Pour améliorer la situation, on peut recourir à quelques arguments simples. Quelle est la vitesse de convergence des limites (5.1) ? Pour une frontière lisse, on s'attend à trouver le comportement régulier :

$$\frac{1 - q_\alpha^{(a)}}{a} \simeq \mu_\alpha + a \mu'_\alpha + O(a^2) \quad F_\alpha^{(a)} \simeq F_\alpha + a F'_\alpha + O(a^2) \quad (5.2)$$

μ'_α et F'_α étant les coefficients du premier ordre en a . Ce résultat peut être vérifié analytiquement dans le cas plane. De plus, il a été justifié par des calculs numériques pour plusieurs surfaces¹. Si l'on calcule les valeurs de μ_α et F_α pour un seul paramètre a , on obtient un résultat dont la précision est de l'ordre $O(a)$. Comme les valeurs du paramètre a sont assez limitées, il se peut que cette précision soit insuffisante. Afin de l'accroître, on peut calculer $q_\alpha^{(a)}$ et $F_\alpha^{(a)}$ pour deux valeurs a et a' , ce qui permet d'évaluer les coefficients μ'_α et F'_α comme :

$$\mu'_\alpha \simeq \frac{1}{a - a'} \left(\frac{1 - q_\alpha^{(a)}}{a} - \frac{1 - q_\alpha^{(a')}}{a'} \right) \quad F'_\alpha \simeq \frac{F_\alpha^{(a)} - F_\alpha^{(a')}}{a - a'}$$

L'utilisation de ces coefficients fournit les valeurs propres μ_α et les composantes spectrales F_α avec une précision de l'ordre $O(a^2)$ comme le montrent les relations (5.2).

En principe, on pourrait aller plus loin en évaluant les coefficients d'ordres plus élevés (a^2, a^3, \dots). Mais ces calculs deviennent de plus en plus complexes et difficiles à contrôler. Nous nous limiterons donc à une précision $O(a^2)$. De manière générale, on effectue les calculs pour trois valeurs du paramètre a , la troisième valeur servant à tester l'efficacité de l'approximation.

¹Bien que ce comportement régulier semble être correct, et même évident pour les interfaces lisses, il peut se révéler faux pour une surface très irrégulière. Ainsi, on pourrait imaginer une situation dans laquelle convergence serait plus faible, par exemple, $O(a^\gamma)$ avec un exposant $\gamma < 1$. L'analyse de ces questions sort du champ de nos considérations.

Génération	Modes	Discrétisations			Limite
		1	2	3	
$g = 1$	$\mu_1 L_{tot}$	3,456	3,464	3,468	3,480
$g = 2$	$\mu_1 L_{tot}$	3,026	3,034	3,048	3,050
	$\mu_7 L_{tot}$	18,248	18,452	18,553	18,857
$g = 3$	$\mu_1 L_{tot}$	2,992	2,998	3,000	3,008
	$\mu_7 L_{tot}$	15,924	16,025	16,057	16,184
	$\mu_{37} L_{tot}$	91,053	93,318	94,060	97,028
$g = 4$	$\mu_1 L_{tot}$	2,972	2,992		3,012
	$\mu_7 L_{tot}$	15,398	15,687		15,976
	$\mu_{37} L_{tot}$	74,634	78,929		83,224
	$\mu_{187} L_{tot}$	357,537	416,336		475,134

TAB. 5.1 – Quelques valeurs propres μ_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour différentes discrétisations de quatre générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$. La dernière colonne représente les valeurs obtenues par l'extrapolation (5.2).

Le tableau 5.1 montre le calcul des valeurs propres μ_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour différentes générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$. Les trois colonnes représentent la quantité $(1 - q_\alpha^{(a)})/a$ calculée pour différentes valeurs du paramètre a . La dernière colonne montre la valeur limite μ_α obtenue par l'extrapolation (5.2). Toutes ces valeurs sont normalisées par le périmètre total L_{tot} . Comme nous verrons dans la suite, les valeurs propres présentées ici correspondent aux modes contribuant à l'impédance. On voit que les valeurs propres $\mu_\alpha^{(a)}$ au début du spectre (petits indices) sont très proches de leurs valeurs limites μ_α . En revanche, lorsque l'on considère des valeurs propres plus grandes, la différence devient de plus en plus importante. Cette observation reflète le fait que la détermination des grandes valeurs propres nécessite une discrétisation très fine.

De la même façon, le tableau 5.2 présente le calcul des composantes spectrales F_α (normalisées par le diamètre L) : les trois colonnes montrent les valeurs discrètes $F_\alpha^{(a)}$ pour trois différentes valeurs de a , tandis que la dernière colonne est obtenue par l'extrapolation (5.2).

5.2 Irrégularités simples : pore carré

Dans cette section, nous allons étudier comment l'apparition progressive de simples irrégularités vient modifier les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. Nous rappelons que la surface plane ne présente qu'un seul mode propre, $\alpha = 0$, contribuant à l'impédance.

De manière générale, on s'intéresse aux valeurs propres μ_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann qui contribuent à l'impédance, en rappelant que cette contribution est contrôlée par les composantes spectrales F_α . Afin de visualiser les modes contributifs, on présente la séquence des pics dont les positions (sur l'axe horizontal) sont données par μ_α , et les amplitudes sont déterminées par F_α .

Génération	Modes	Discrétisations			Limite
		1	2	3	
$g = 1$	$F_0 L$	0,5988	0,5992	0,5994	0,6000
	$F_1 L$	0,4065	0,4082	0,4091	0,4117
$g = 2$	$F_0 L$	0,3593	0,3595	0,3596	0,3600
	$F_1 L$	0,1652	0,1657	0,1659	0,1665
	$F_7 L$	0,4491	0,4596	0,4648	0,4805
$g = 3$	$F_0 L$	0,2158	0,2159	0,2159	0,2160
	$F_1 L$	0,0950	0,0951	0,0952	0,0953
	$F_7 L$	0,1737	0,1752	0,1756	0,1776
	$F_{37} L$	0,4774	0,5044	0,5135	0,5498
$g = 4$	$F_0 L$	0,1295	0,1295		0,1296
	$F_1 L$	0,0564	0,0566		0,0569
	$F_7 L$	0,0981	0,1000		0,1019
	$F_{37} L$	0,1760	0,1898		0,2035
	$F_{187} L$	—	0,3334		0,3334

TAB. 5.2 – Quelques valeurs des composantes spectrales F_α pour différentes discrétisations de quatre générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$. La dernière colonne représente les valeurs obtenues par l'extrapolation (5.2). La valeur F_{187} dans la première colonne n'est pas présentée car la discrétisation correspondante n'est pas suffisante pour calculer cette valeur.

Nous commençons par une petite irrégularité carrée dont la taille ℓ croît progressivement (Fig. 5.1). La longueur ℓ_0 de chaque frontière plane de part et d'autre du pore est égale à $(L - \ell)/2$. Nous étudions neuf pores carrés pour lesquels le rapport ℓ/ℓ_0 prend les valeurs $\{ 0,1 ; 0,2 ; \dots 0,9 \}$.

Le spectre géométrique est présenté sur la figure 5.2. On remarque que la contribution de la composante spectrale F_0 décroît tandis qu'un nouveau pic $\alpha = 1$ apparaît et devient de plus en plus important. Par ailleurs, aucun autre pic ne contribue de façon significative. Par conséquent, le transfert diffusif à travers cette interface peut être décrit par deux modes propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$, appelés *modes principaux*. Les valeurs propres μ_0 et μ_1 ainsi que les composantes spectrales F_0 et F_1 sont présentées dans le tableau 5.3.

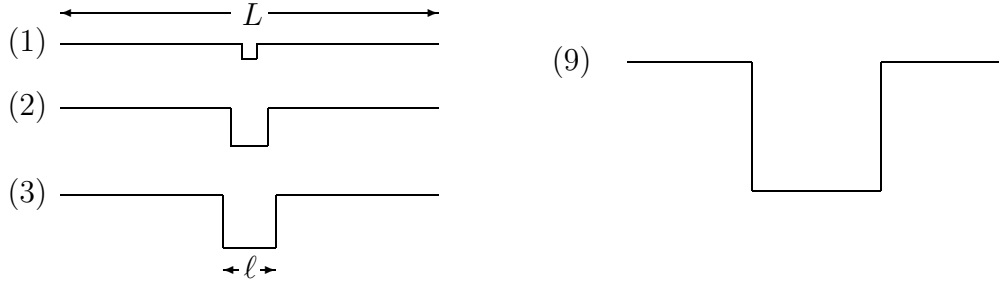
Selon la représentation générale (4.22), l'admittance de la cellule $Y_{cell}(\Lambda)$ peut être approchée avec une bonne précision en ne tenant compte que des deux modes principaux :

$$Y_{cell}(\Lambda) \simeq \frac{1}{R_0 + \rho\Lambda/S_0} + \frac{1}{R_1 + \rho\Lambda/S_1} \quad (5.3)$$

où R_α et S_α sont liées à μ_α et F_α par (4.21). En utilisant l'approximation à deux modes pour la résistance de l'électrolyte R :

$$R \simeq \rho \left(\frac{F_0}{\mu_0} + \frac{F_1}{\mu_1} \right)$$

on calcule les résistances R_α et les aires S_α présentées dans le tableau 5.4.

FIG. 5.1 – Exemples de pores carrés avec diverses valeurs de ℓ .

h	ℓ/ℓ_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
L	μ_0	0,8970	0,8028	0,7250	0,6629	0,6132	0,5731	0,5401	0,5127	0,4896
	μ_1	4,2588	3,3169	2,9382	2,7583	2,6652	2,6162	2,5919	2,5823	2,5819
	F_0	0,8737	0,7477	0,6441	0,5654	0,5064	0,4615	0,4267	0,3992	0,3770
	F_1	0,0746	0,2010	0,3074	0,3902	0,4542	0,5047	0,5456	0,5794	0,6079
$2L$	μ_0	0,4530	0,4135	0,3813	0,3551	0,3335	0,3156	0,3005	0,2876	0,2766
	μ_1	4,2256	3,2293	2,8047	2,5880	2,4657	2,3932	2,3497	2,3242	2,3104
	F_0	0,8939	0,8027	0,7272	0,6663	0,6173	0,5774	0,5446	0,5173	0,4943
	F_1	0,0585	0,1511	0,2301	0,2956	0,3501	0,3959	0,4350	0,4686	0,4980
∞	μ_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	μ_1	4,1992	3,1630	2,7047	2,4598	2,3137	2,2208	2,1597	2,1187	2,0913
	F_0	0,9091	0,8429	0,7904	0,7477	0,7123	0,6824	0,6569	0,6349	0,6157
	F_1	0,0469	0,1152	0,1719	0,2197	0,2610	0,2970	0,3290	0,3575	0,3832

TAB. 5.3 – Modes principaux de l'opérateur de Dirichlet-Neumann : valeurs propres μ_α (multipliées par L) et composantes spectrales F_α (multipliées par L) pour différentes irrégularités carrées (Fig. 5.1). La distance h entre la source et la surface de travail est prise égale soit à L , soit à $2L$, soit à l'infini.

ℓ/ℓ_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R_0/ρ	1,0094	1,0565	1,1100	1,1593	1,2018	1,2373	1,2671	1,2920	1,3129
R_1/ρ	56,127	16,238	9,4256	6,9897	5,8240	5,1649	4,7557	4,4836	4,2938
S_0	1,1045	1,1790	1,2426	1,3012	1,3569	1,4102	1,4612	1,5096	1,5557
S_1	0,0042	0,0186	0,0361	0,0519	0,0644	0,0740	0,0811	0,0864	0,0902

TAB. 5.4 – Résistances R_α et aires S_α pour des pores carrés correspondant à diverses valeurs de ℓ (la distance h est égale à L).

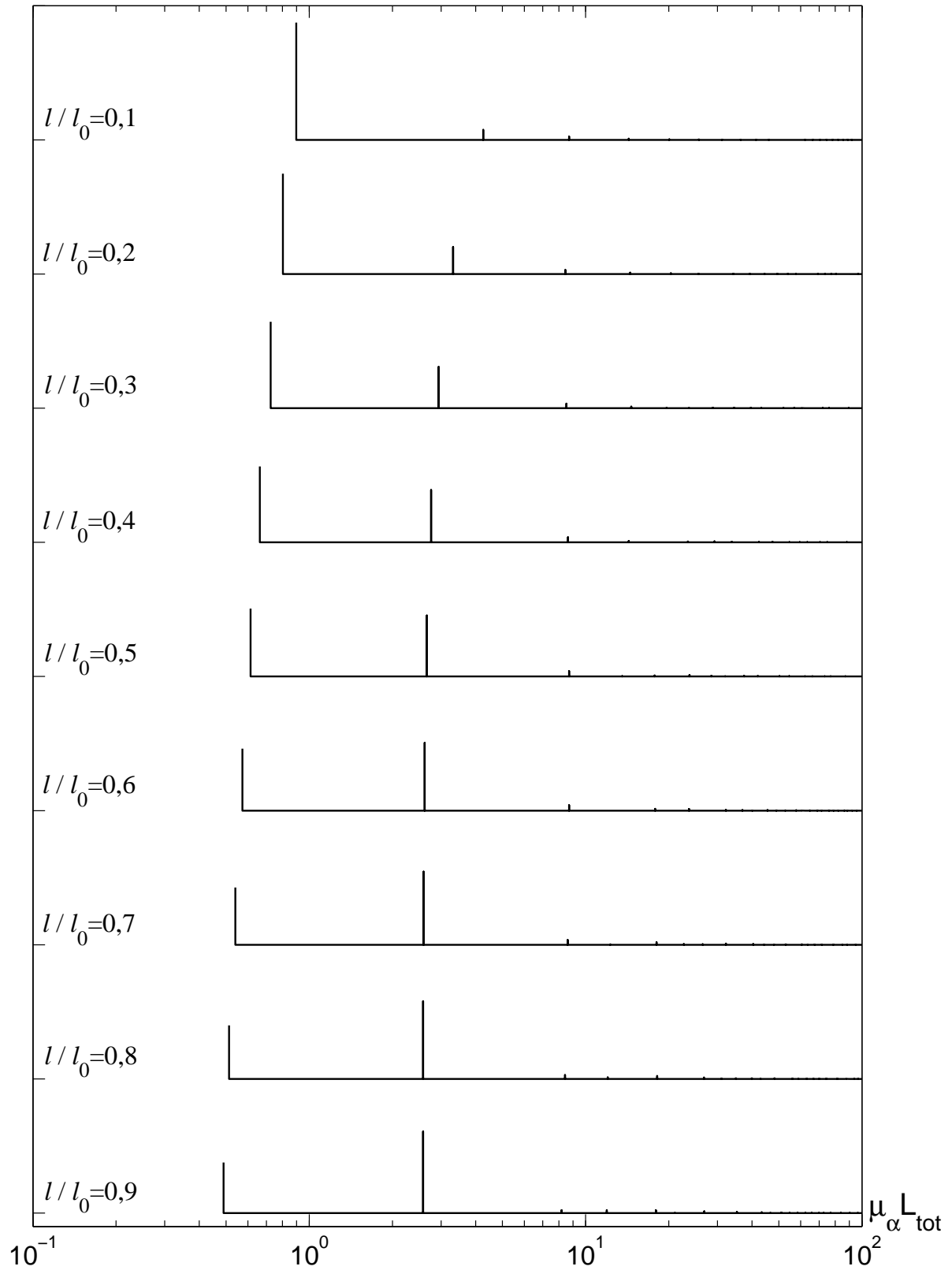


FIG. 5.2 – Début du spectre géométrique pour neuf pores carrés de taille croissante (pour une source à distance L). Les positions μ_α et les amplitudes F_α des deux pics principaux sont données dans le tableau 5.3.

Il est intéressant également d'examiner l'expression de l'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\Lambda)$ déduite de l'impédance effective $Z(\Lambda)$, dans l'approximation à deux modes :

$$Z(\Lambda) \simeq \rho\Lambda \left(\frac{F_0}{1 + \mu_0\Lambda} + \frac{F_1}{1 + \mu_1\Lambda} \right)$$

Après quelques simplifications algébriques, on obtient :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \rho\Lambda \frac{F_0 + F_1 + \Lambda(F_0\mu_1 + F_1\mu_0)}{1 + \Lambda(F_0\mu_1^2 + F_1\mu_0^2)/(F_0\mu_1 + F_1\mu_1)}$$

puis, en utilisant la représentation (4.13) de la longueur totale L_{tot} :

$$L_{tot} \simeq \frac{F_0\mu_1^2 + F_1\mu_0^2}{(F_0\mu_1 + F_1\mu_0)^2}$$

d'où l'on tire :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq \frac{\rho\Lambda}{L_{tot}} \left(1 + \frac{(F_0 + F_1)L_{tot} - 1}{1 + \Lambda(F_0\mu_1 + F_1\mu_1)L_{tot}} \right)$$

Cette impédance correspond à un élément capacitif Z_{pore} et une résistance R_{pore} en parallèle, liés en série à un élément capacitif Z_0 :

$$Z_{sp}(\Lambda) \simeq Z_0(\Lambda) + \frac{1}{\frac{1}{Z_{pore}(\Lambda)} + \frac{1}{R_{pore}}}$$

cette impédance capacitive Z_0 étant donnée par :

$$Z_0(\Lambda) = \frac{\rho\Lambda}{L_{tot}}$$

Elle correspond à l'impédance de l'interface totale que l'on trouve dans la limite de Neumann. L'impédance $Z_{pore}(\Lambda)$ et la résistance R_{pore} traduisent quant à elles la présence du pore :

$$Z_{pore}(\Lambda) = \left(L_{tot}(F_0 + F_1) - 1 \right) \frac{\rho\Lambda}{L_{tot}} \quad R_{pore} = \rho \frac{L_{tot}(F_0 + F_1) - 1}{L_{tot}^2(F_0\mu_1 + F_1\mu_0)}$$

La quantité $(F_0 + F_1)^{-1}$ représente la longueur de la zone active dans le régime de Dirichlet, qui est proche du diamètre L . Le facteur $(L_{tot}(F_0 + F_1) - 1)$ correspond donc à la différence entre la longueur totale et la longueur de la zone active de Dirichlet. Le tableau 5.5 présente les résistances R_{pore} pour la suite de pores considérés. On observe que R_{pore} ne dépend presque pas de la distance entre la source et la surface de travail ce qui confirme le fait que cette résistance est une caractéristique intrinsèque du pore carré.

Enfin, le tableau 5.6 présente la dépendance de la longueur de la zone active L_{dir} (dans le régime de Dirichlet) par rapport à la distance h entre la source et la frontière (pour le plus grand pore carré avec $\ell/\ell_0 = 0,9$). On observe que cette longueur ne dépend plus de h dès que la source devient «macroscopiquement» éloignée (à une distance comparable au diamètre de la frontière). Ce résultat a été observé pour toutes les frontières considérées.

Dans la section suivante, nous allons voir comment l'apparition d'une géométrie de plus

ℓ/ℓ_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$h = L$	0,0085	0,0329	0,0594	0,0848	0,1081	0,1289	0,1475	0,1640	0,1786
$h = 2L$	0,0094	0,0343	0,0612	0,0869	0,1103	0,1313	0,1499	0,1664	0,1809
$h = \infty$	0,0103	0,0355	0,0628	0,0887	0,1123	0,1333	0,1520	0,1684	0,1830

TAB. 5.5 – Résistances R_{pore} de pores carrés pour différentes valeurs de ℓ . Elle ne dépendent presque pas de la distance entre la source et la surface de travail.

h/L	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	∞
L_{dir}/L	0,8659	0,8916	0,8993	0,8996	0,8996	0,8996

TAB. 5.6 – Stabilisation de valeur de la longueur de la zone active (dans le régime de Dirichlet) en fonction de la distance entre la frontière et la surface. Les données correspondent au plus grand pore carré $\ell/\ell_0 = 0,9$.

en plus irrégulière modifie les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. En d'autres termes, nous mesurerons directement l'influence de l'irrégularité sur les propriétés de transport.

5.3 Courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$

Les courbes de Von Koch peuvent se construire par itération à partir d'un *générateur* choisi. A chaque itération, on remplace tous les segments linéaires par ce générateur tout en tenant compte de l'orientation. Par exemple, on peut orienter les générateurs de telle façon que l'aire du domaine haut s'accroisse à chaque remplacement (Fig. 5.3a). Si l'on veut construire une frontière encore plus irrégulière, on peut au contraire choisir aléatoirement l'orientation (Fig. 5.3b). On peut ainsi distinguer fractales *déterministes* et fractales *aléatoires*.

Nous commençons par la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ dont quatre générations sont présentées sur la figure 5.4. Il est facile de voir que la longueur ℓ du segment minimal et le périmètre L_{tot} de la génération g valent :

$$\ell = (1/3)^g L \quad L_{tot} = (5/3)^g L$$

L étant la taille (diamètre) de la cellule (nous prenons ici $L = 1$). Les calculs ont été effectués pour ces quatre générations avec divers paramètres de réseau a (voir tableau 5.7).

5.3.1 Localisation du spectre

La première caractéristique importante est le spectre de l'opérateur de Dirichlet-Neumann présenté sur la figure 5.5. On voit que le spectre de la première génération ressemble à celui d'une surface plane (voir sous-section 4.7.3). En effet, les valeurs propres sont à peu près équidistantes, avec de petites perturbations autour de l'origine. Ce résultat n'est pas surprenant car la première génération est assez semblable à une surface plane. Le léger rapprochement des valeurs propres à droite (vers $\mu_\alpha L_{tot} = 400$) est lié à un effet

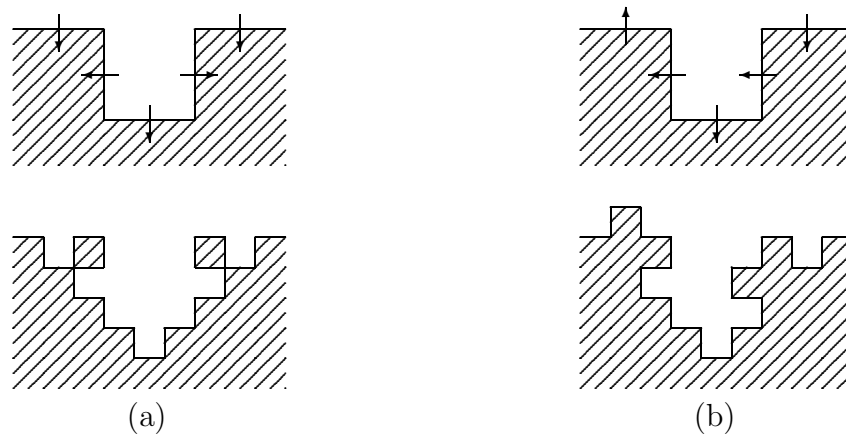


FIG. 5.3 – Construction itérative des courbes de Von Koch quadrangulaire : (a) pour les fractales déterministes, l'orientation du générateur est fixée par une règle donnée (par exemple, l'augmentation maximale de l'aire du domaine supérieur) ; (b) pour les fractales aléatoires, l'orientation du générateur est aléatoire, avec une loi probabiliste donnée (par exemple, un choix équiprobable). Notons que cette dernière construction peut conduire à certaines déconnexions, problème que nous traiterons plus loin.

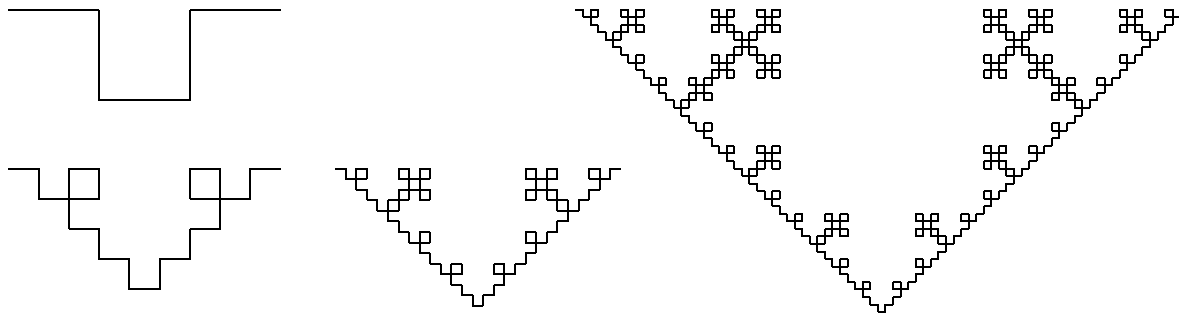


FIG. 5.4 – Quatre générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$.

	$g = 1$				$g = 2$				$g = 3$			$g = 4$	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	1	2
ℓ/a	50	100	150	200	10	20	30	40	10	16	20	2	4
M	250	500	750	1000	250	500	750	1000	1250	2000	2500	1250	2500

TAB. 5.7 – Différentes discrétisations de quatre générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$. M est le nombre de points frontières, tandis que le rapport ℓ/a donne la finesse de discrétisation (à partir de ces données, on peut retrouver le paramètre de réseau a).

de discrétisation : le paramètre $a\mu_\alpha$ devient important dès que $\mu_\alpha L_{tot}$ est de l'ordre de quelques centaines d'unité (pour la première génération, $a = 1/600$). On sait par ailleurs que le spectre se comporte asymptotiquement comme celui d'une surface plane pour les grandes valeurs propres.

Le spectre de la deuxième génération reste relativement uniforme, avec cependant des perturbations plus marquées. En particulier, on voit déjà un petit regroupement des valeurs propres. Cet effet devient plus clair pour la troisième et la quatrième générations. Pour ces dernières, il n'y a plus de lignes équidistantes. On trouve au contraire des régions plus «peuplées» et d'autres vides. Ainsi, on observe un «gap» de valeurs propres pour $\mu_\alpha L_{tot}$ compris entre 175 et 350, ce qui correspond environ à la moitié de la région totale montrée sur la figure.

Cet effet, que l'on peut appeler *localisation ou condensation du spectre*, est très probablement lié à l'*autosimilarité* de la frontière, c'est-à-dire, à la présence d'une hiérarchie des longueurs caractéristiques. L'étude mathématique de cet effet peut être intéressante. En particulier, la structure du spectre s'apparente à celle d'un ensemble de Cantor. Cependant, cette étude sort du cadre de nos travaux actuels pour deux raisons. Premièrement, l'influence de la discrétisation devient assez forte à partir de la quatrième génération (actuellement, le meilleur calcul a été réalisé pour cette génération avec une finesse $\ell/a = 4$, ce qui est insuffisant). Deuxièmement, la réponse linéaire de l'interface n'est pas uniquement déterminée par les valeurs propres μ_α , mais aussi par les composantes spectrales F_α . Comme nous allons le voir, ces derniers permettent de réduire considérablement le nombre de modes contribuant effectivement au transport.

5.3.2 Approximation à deux modes pour la première génération

Considérons maintenant les composantes spectrales F_α qui représentent, d'une certaine manière, les *poids géométriques* de chaque mode dans la décomposition spectrale (4.11) de l'impédance. Avant de passer à la frontière irrégulière, rappelons que la surface plane possède un spectre géométrique trivial : seul le mode $\alpha = 0$ contribue ($\mu_0 = 0$ et $F_0 L = 1$). En effet, comme la densité de la mesure harmonique dans le cas plane est uniforme, elle coïncide avec le vecteur propre \mathbf{V}_0 . Grâce à l'orthogonalité des vecteurs propres, on trouve alors $F_\alpha = 0$ pour $\alpha > 0$.

Pour une surface non plane, la densité de la mesure harmonique n'est plus orthogonale aux autres vecteurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. On s'attend a priori à ce que chaque composante spectrale F_α apporte une contribution significative. Considérons d'abord le spectre géométrique pour la première génération (Fig. 5.7). Comme cette génération est semblable au pore carré étudié dans la section 5.2, on s'attend à avoir deux modes principaux : $\alpha = 0$ (qui n'est pas présenté sur la figure à l'échelle logarithmique, car $\mu_0 = 0$) et $\alpha = 1$. Toutes les autres valeurs propres observées sur la figure 5.5 contribuent très peu (on voit des pics entre 10 et 100 dont l'amplitude est considérablement plus réduite que celle du pic correspondant à $\alpha = 1$). Autrement dit, *pondérés* par les composantes spectrales F_α , les modes propres deviennent négligeables (sauf $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$). On peut décrire cet effet comme une *réduction des modes*. Par conséquent, la réponse linéaire de la première génération est totalement déterminée par ces deux modes principaux. Afin de vérifier la précision de l'approximation lorsque l'on ne tient compte que des modes principaux, on calcule l'impédance spectroscopique $Z(\Lambda)$ par la relation (4.11) en utilisant soit tous les modes, soit les modes principaux. Ce deuxième

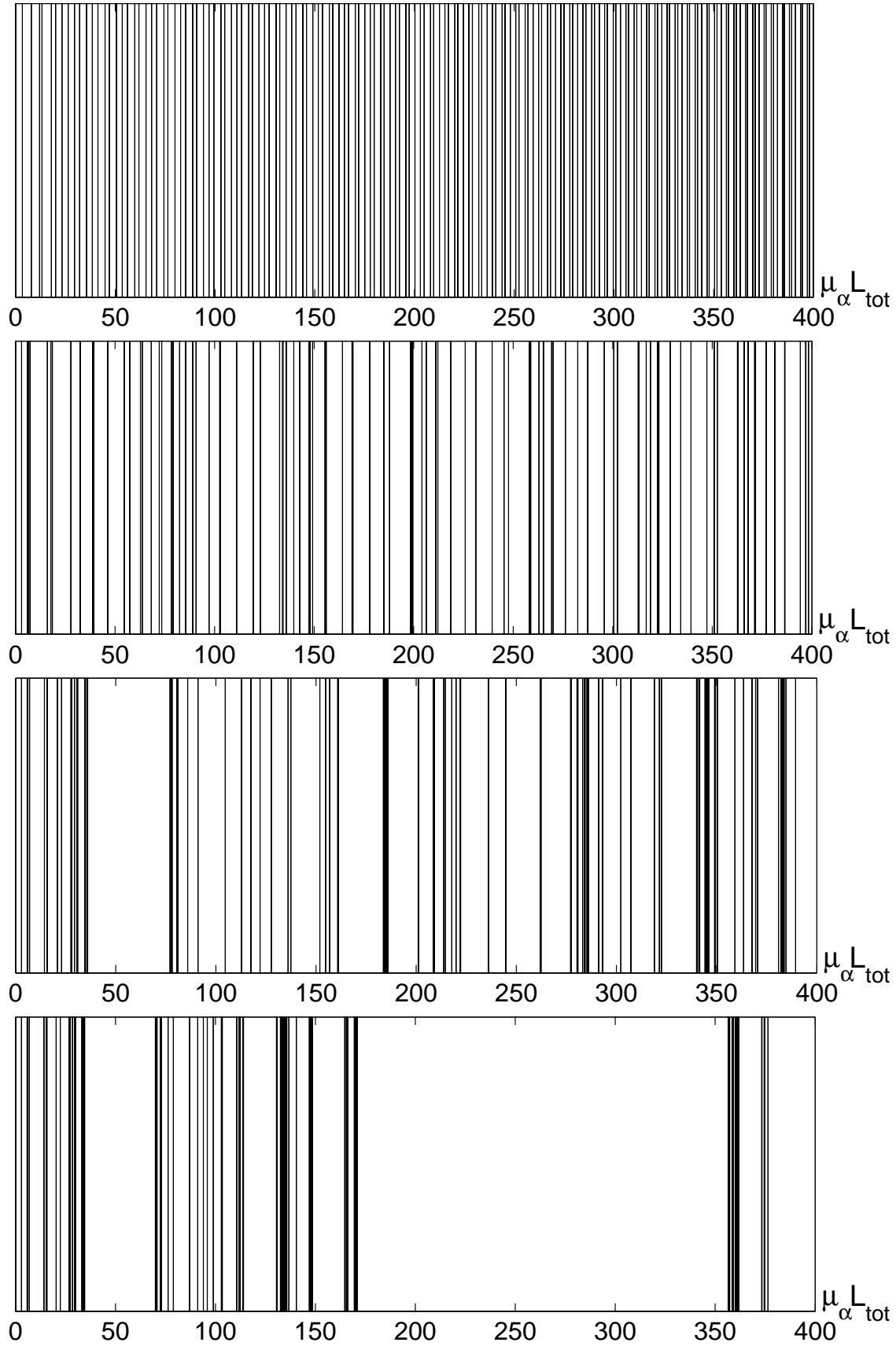


FIG. 5.5 – Début du spectre pour les quatre premières générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$. Les données correspondent à la dernière réalisation de chaque génération (voir tableau 5.7).

cas donne :

$$Z_0(\Lambda) = \rho\Lambda \left(F_0 + \frac{F_1}{1 + \Lambda\mu_1} \right) \quad (5.4)$$

Dans la limite de Neumann (lorsque Λ tend vers l'infini), l'impédance spectroscopique varie linéairement avec Λ (voir section 4.2). Le coefficient de proportionnalité est donné par le mode $\alpha = 0$:

$$Z(\Lambda) \simeq \rho\Lambda F_0 \quad (\Lambda \rightarrow \infty) \quad F_0 = 1/L_{tot}$$

Par conséquent, l'approximation (5.4) présente le comportement asymptotique attendu dans cette limite.

Dans la limite de Dirichlet (lorsque Λ tend vers 0), on retrouve encore un comportement linéaire, mais avec un coefficient de proportionnalité différent :

$$Z(\Lambda) \simeq \rho\Lambda(L_{dir})^{-1} \quad (\Lambda \rightarrow 0)$$

où L_{dir} est la longueur de la zone active de Dirichlet déterminée par la relation (4.15). Si l'on utilise l'approximation à deux modes principaux, on trouve le comportement asymptotique suivant :

$$Z(\Lambda) \simeq \rho\Lambda(F_0 + F_1)$$

Le coefficient $(F_0 + F_1)$ est légèrement différent de L_{dir}^{-1} . On peut donc déterminer l'erreur relative de l'approximation par modes principaux dans la limite de Dirichlet :

$$\frac{Z(\Lambda) - Z_0(\Lambda)}{Z(\Lambda)} \simeq 1 - L_{dir}(F_0 + F_1)$$

La substitution des données numériques ($L_{dir} = 0,874$, $F_0 = 0,599$, $F_1 = 0,409$) montre que l'erreur relative est de 12%. Clairement, tout accroissement de Λ diminue la contribution des modes d'ordre supérieur à 1 ($\alpha > 1$) grâce au facteur $(1 + \Lambda\mu_\alpha)^{-1}$ qui apparaît dans la décomposition spectrale (4.11). Par conséquent, 12% représente l'erreur relative *maximale* sur toute la région de valeurs de Λ . On peut en conclure que l'approximation simple par deux modes est relativement bonne : elle donne l'impédance spectroscopique sous une forme analytique, avec une erreur relative inférieure à 12%. Si de plus l'on connaît précisément la longueur de la zone active de Dirichlet, on peut encore améliorer cette approximation en ajustant le comportement asymptotique dans la limite de Dirichlet.

5.3.3 Réduction des modes

Revenons au spectre géométrique de la première génération et examinons les origines de cette réduction de modes. Nous pouvons mentionner deux causes importantes : la symétrie particulière de la frontière et l'oscillation spatiale des vecteurs propres.

- La courbe de Von Koch possède certaines symétries géométriques comme, par exemple, la symétrie par réflexion autour une droite verticale placée au milieu de la courbe. Par conséquent, la structure des vecteurs propres peut faire apparaître les mêmes symétries (Fig. 5.6). De plus, la densité de la mesure harmonique est également symétrique par rapport à la même réflexion. Or, si l'on calcule le produit scalaire d'une fonction symétrique et d'une fonction antisymétrique, on obtient une

contribution nulle. Les modes antisymétriques ne contribuent donc pas à l'impédance.

- L'autre mécanisme de réduction de modes est lié au caractère oscillatoire des vecteurs propres. En effet, les vecteurs propres sont orthogonaux à \mathbf{V}_0 qui est lui-même proportionnel à $\mathbf{1}$. Ces vecteurs propres, orthogonaux à un vecteur constant, changent donc de signe le long de la frontière. De plus, les plus grandes valeurs propres correspondent aux plus petites échelles, c'est-à-dire, aux «fréquences» spatiales les plus élevées. Dans le cas plane, cette correspondance est directe, car les vecteurs propres sont des harmoniques de Fourier. Pour une frontière quelconque, les vecteurs propres \mathbf{V}_α forment toujours une base complète qui n'est plus la base de Fourier. Néanmoins, le caractère oscillatoire perdure (Fig. 5.6), et on peut donc parler d'une *pseudo* «base de Fourier». En particulier, on peut imaginer un théorème analogue au théorème de Riemann-Liouville qui établit que le produit scalaire d'une fonction relativement lisse avec un vecteur fortement oscillant diminue lorsque l'on augmente la «fréquence» (dans notre cas, l'indice du vecteur propre). Nous ne prétendons pas ici à faire une analyse plus rigoureuse de ce comportement. Cependant, cette explication physique semble raisonnable.

On peut aisément voir que ces deux causes se combinent. La figure 5.6 présente la densité de la mesure harmonique \mathbf{P}_0^h et certains vecteurs propres \mathbf{V}_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour la première génération (à gauche). Par comparaison, nous présentons les mêmes quantités pour une frontière plane (à droite). Le carré du produit scalaire entre la densité de la mesure harmonique \mathbf{P}_0^h et le vecteur constant \mathbf{V}_0 donne l'inverse du périmètre total L_{tot} : $F_0 = (L_{tot})^{-1}$. En tant que conséquence directe de la normalisation, ce résultat reste valable pour n'importe quelle frontière (à condition que la source se trouve à l'infini). Pour la frontière plane, le produit scalaire entre la densité constante \mathbf{P}_0^h et les vecteurs oscillatoires (harmoniques de Fourier) est nul, ce qui conduit à un spectre géométrique trivial pour cette frontière. Si l'on considère maintenant la première génération de la courbe de Von Koch, on voit que cette densité n'est plus constante. Par conséquent, son produit scalaire avec le vecteur \mathbf{V}_1 donne une contribution significative $F_1 = 0,41$ (on rappelle que le diamètre L est toujours égal à 1). On peut également examiner d'autres vecteurs propres. En calculant le produit scalaire entre le vecteur *antisymétrique* \mathbf{V}_2 (par réflexion autour d'une droite verticale au milieu de la courbe) et la densité *symétrique* \mathbf{P}_0^h , on obtient une contribution nulle : $F_2 = 0$. Le vecteur suivant \mathbf{V}_3 est encore antisymétrique : $F_3 = 0$ (non présenté sur la figure). La contribution du vecteur propre \mathbf{V}_4 est non nulle (car ce vecteur est symétrique), mais très petite : $F_4 = 0,01$ (en raison du recouvrement entre le vecteur \mathbf{V}_4 et la densité \mathbf{P}_0^h). Enfin, pour des indices α plus élevés, les vecteurs propres correspondent à des «fréquences» spatiales de plus en plus élevées (par exemple, voir le vecteur \mathbf{V}_{50}). Comme la densité de la mesure harmonique \mathbf{P}_0^h est relativement lisse aux petites échelles, le produit scalaire correspondant donne une contribution négligeable.

De manière générale, les petites valeurs des composantes spectrales F_α sont dues au caractère oscillant des vecteurs propres (la deuxième cause) tandis que les valeurs rigoureusement nulles proviennent de la symétrie de la frontière. Soulignons encore une fois que, parmi l'infinité de modes, ces deux mécanismes éliminent *tous* les modes sauf les deux modes principaux.

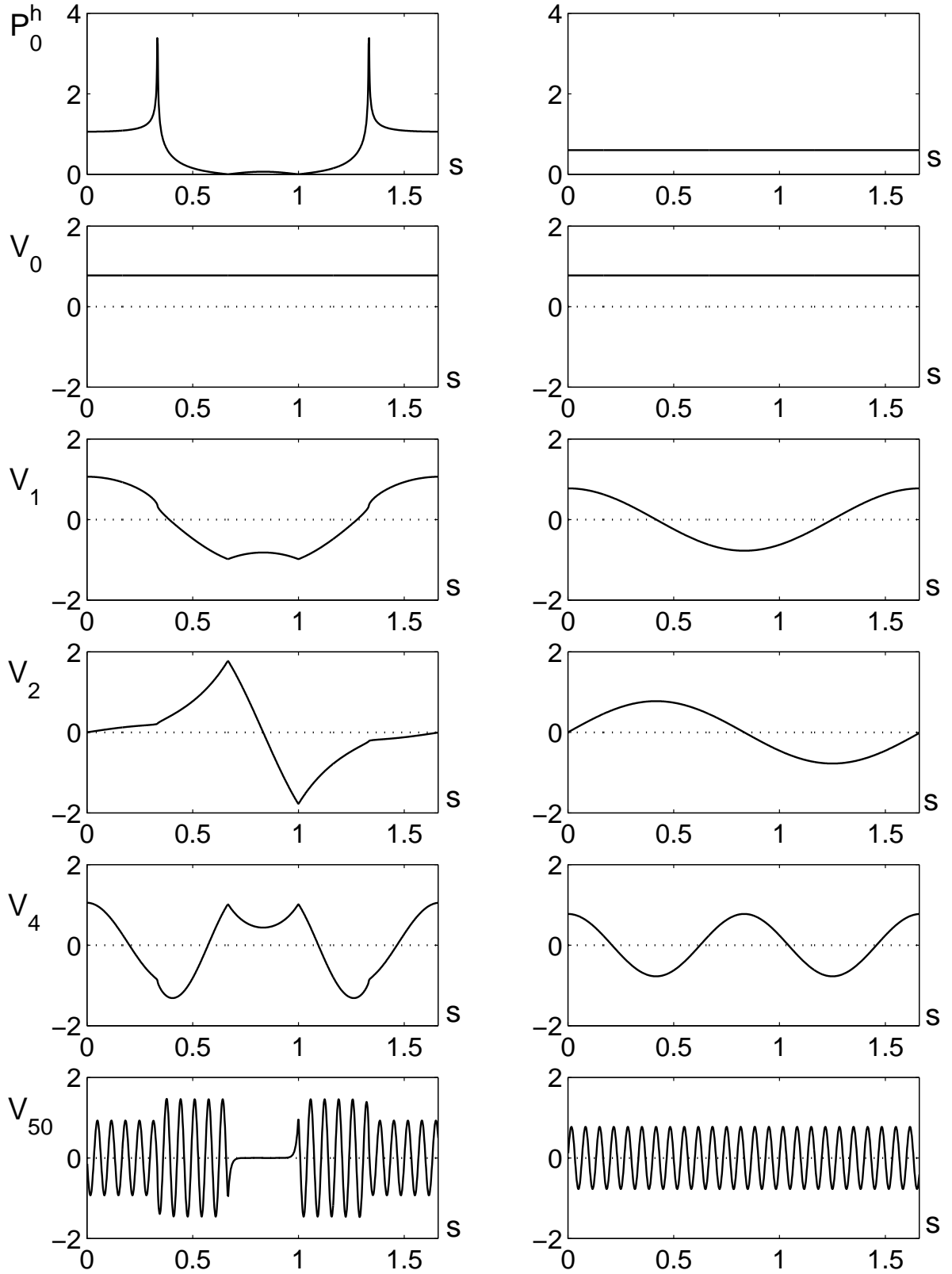


FIG. 5.6 – Densité de la mesure harmonique P_0^h et vecteurs propres V_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour la première génération de la courbe de Von Koch (à gauche) et pour une frontière plane de même périmètre (à droite). La coordonnée curviligne s est comprise entre 0 et $L_{tot} = 5/3$.

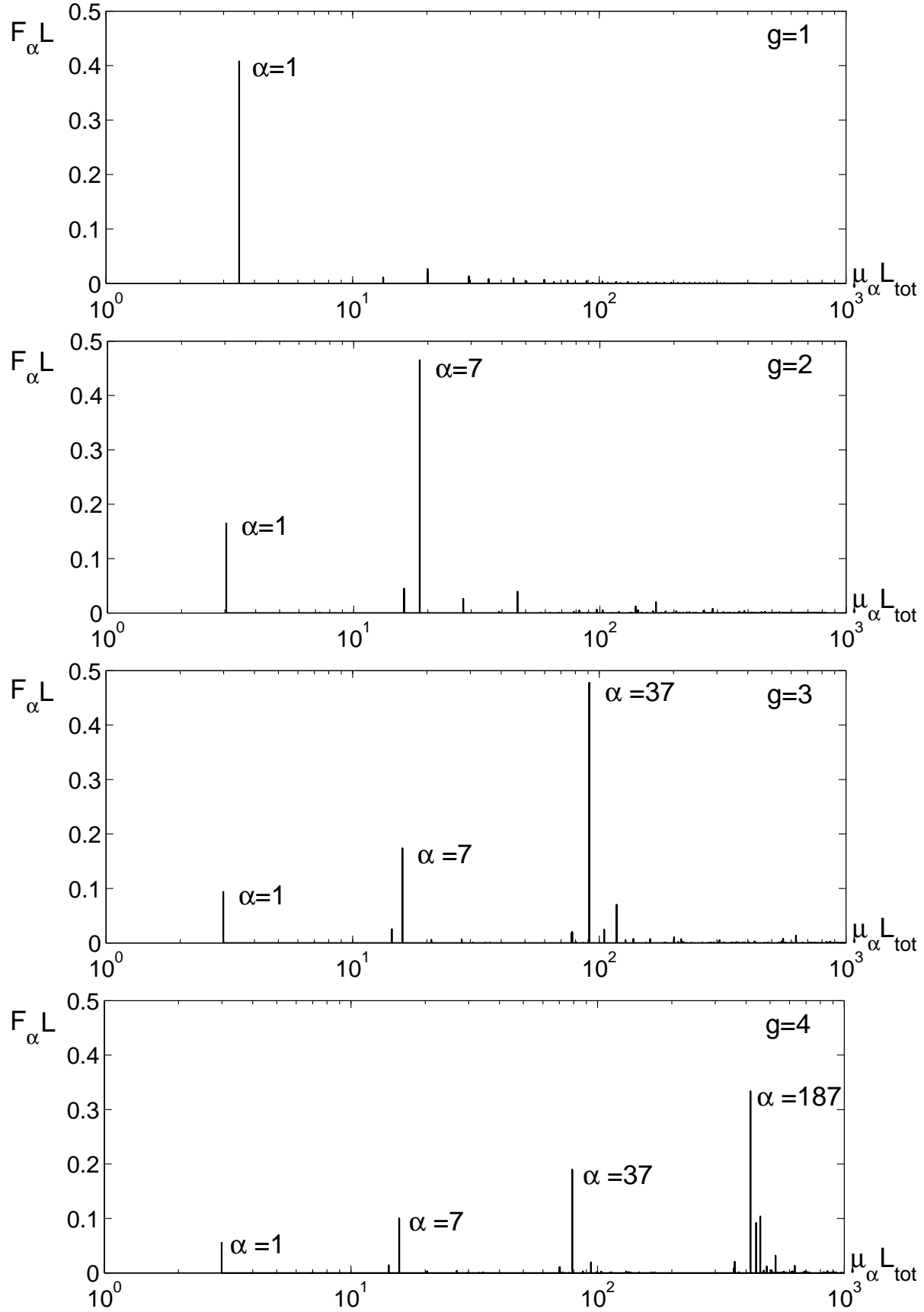


FIG. 5.7 – Spectre géométrique pour les quatre générations de la courbe de Von Koch (dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$). Les données correspondent à la dernière réalisation de chaque génération (voir tableau 5.7).

5.3.4 Echelles caractéristiques de la frontière

En passant à la deuxième génération, dont le spectre géométrique est représenté sur la figure 5.7, on peut remarquer deux détails importants : l'apparition d'un troisième mode principal ($\alpha = 7$) et la localisation identique des deux modes précédents $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$ (le pic à $\mu_0 = 0$ est absent de la figure en raison de l'échelle logarithmique). En revanche, les amplitudes de ces derniers pics ne sont pas préservées. Si l'on regarde les générations successives ($g = 3$ et $g = 4$), on retrouve les mêmes effets : apparition d'un nouveau mode et positions identiques des pics précédents (notons que l'on compare les valeurs propres μ_α normalisées par le périmètre L_{tot}). De plus, la distance entre deux pics principaux successifs est à peu près constante (en échelle logarithmique). Si l'on calcule cette distance en utilisant les données du tableau 5.8, on trouve que cette distance est relativement proche de 5 :

$$\mu_7/\mu_1 \simeq 5,24 \qquad \mu_{37}/\mu_7 \simeq 5,03 \qquad \mu_{187}/\mu_{37} \simeq 5,28$$

Ce facteur correspond au facteur d'échelle de l'abscisse curviligne lorsque l'on passe d'une génération à l'autre. Bien évidemment, cette correspondance n'est pas fortuite. Si l'on se rappelle que les valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann ont la dimension inverse d'une longueur, on peut examiner les inverses des valeurs propres μ_α correspondant aux modes principaux. On trouve alors les longueurs caractéristiques représentées dans le tableau 5.8. On voit clairement que ces longueurs correspondent aux échelles géométriques de la frontière. Cet effet tout à fait remarquable implique la conséquence importante suivante :

Pour la courbe de Von Koch considérée, les positions des modes propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann qui contribuent à la réponse linéaire (l'impédance spectroscopique), appelés également *modes principaux*, correspondent aux échelles caractéristiques de la frontière. Autrement dit, le spectre géométrique intègre l'information sur la géométrie autosimilaire sous-jacente. Dans le cas particulier de cette géométrie, l'introduction d'une nouvelle singularité en passant d'une génération à la suivante n'ajoute qu'un seul nouveau mode principal.

L'importance de ce résultat est liée au fait que l'impédance spectroscopique est une caractéristique physiquement mesurable dans une expérience électrochimique. Si l'on pouvait, par une méthode, extraire le spectre géométrique d'une telle mesure, on pourrait alors en déduire des informations sur la géométrie de l'électrode irrégulière. Ce résultat peut être utilisé pour aborder *le problème inverse* discuté dans l'introduction. Nous reviendrons sur ce problème dans la conclusion.

5.3.5 Réduction de modes pour les générations plus élevées

Comme précédemment, on peut expliquer l'effet de réduction de modes par la symétrie de la frontière et le caractère oscillant des vecteurs propres. Nous présentons uniquement les vecteurs propres dont la contribution est significative. Pour la deuxième génération, la figure 5.8 montre la densité de la mesure harmonique ainsi que les vecteurs propres \mathbf{V}_1 et \mathbf{V}_7 (l'autre vecteur important \mathbf{V}_0 est, quant à lui, toujours constant). Lorsque l'on effectue le produit scalaire du vecteur \mathbf{V}_1 avec la densité de la mesure harmonique, la

	g	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 7$	$\alpha = 37$	$\alpha = 187$
$\mu_\alpha L_{tot}$	1	0	3,480			
	2	0	3,050	18,857		
	3	0	3,008	16,184	97,028	
	4	0	2,992	15,687	78,929	416,336
$F_\alpha L$	1	0,6000	0,4117			
	2	0,3600	0,1665	0,4805		
	3	0,2160	0,0953	0,1776	0,5498	
	4	0,1296	0,0566	0,1000	0,1898	0,3334

TAB. 5.8 – Modes principaux pour les quatre générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$.

	g	$\alpha = 1$	$\alpha = 7$	$\alpha = 37$	$\alpha = 187$
μ_α^{-1} / ℓ	1	1,437			
	2	8,196	1,326		
	3	41,558	7,724	1,288	
	4	208,92	39,842	7,919	1,501

TAB. 5.9 – Longueurs caractéristiques pour les quatre générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$.

partie centrale de ce vecteur est atténuée, tandis que le reste contribue à l'impédance : $F_1 = 0,17$. Une analyse similaire s'applique au vecteur \mathbf{V}_7 dont la contribution est : $F_7 = 0,48$.

La complexité de la troisième et de la quatrième générations empêche toute comparaison directe de la densité de la mesure harmonique et des vecteurs propres bien que le principe reste toujours le même. Nous présentons ces quantités pour la quatrième génération sur les figures 5.9 et 5.10. Il est intéressant de constater l'autosimilarité de la densité de la mesure harmonique (visible à l'échelle logarithmique). En effet, on peut obtenir de manière approchée la mesure harmonique par le biais d'un processus multiplicatif [29]. Nous reviendrons sur cette discussion au chapitre 6 consacré à l'étude de la mesure harmonique.

5.3.6 Impédance spectroscopique

On peut enfin comparer l'impédance spectroscopique pour différentes générations de la courbe de Von Koch. La figure 5.11 montre la dépendance de cette impédance $Z(\Lambda)$ par rapport à la longueur Λ . Pour toutes les générations, on retrouve le même comportement dans la limite de Dirichlet, ce qui reflète le fait que la longueur de la zone active est proche du diamètre L . En revanche, la limite de Neumann est caractérisée par le périmètre L_{tot} de la frontière : $L_{tot} = (5/3)^g L$. Ceci se traduit par un écart constant à l'échelle logarithmique entre les droites successives représentant le comportement asymptotique de l'impédance pour les différentes générations. Dans la zone de transition entre ces deux limites (Λ/L compris entre 10^{-2} et 10^1), l'impédance présente un comportement anormal

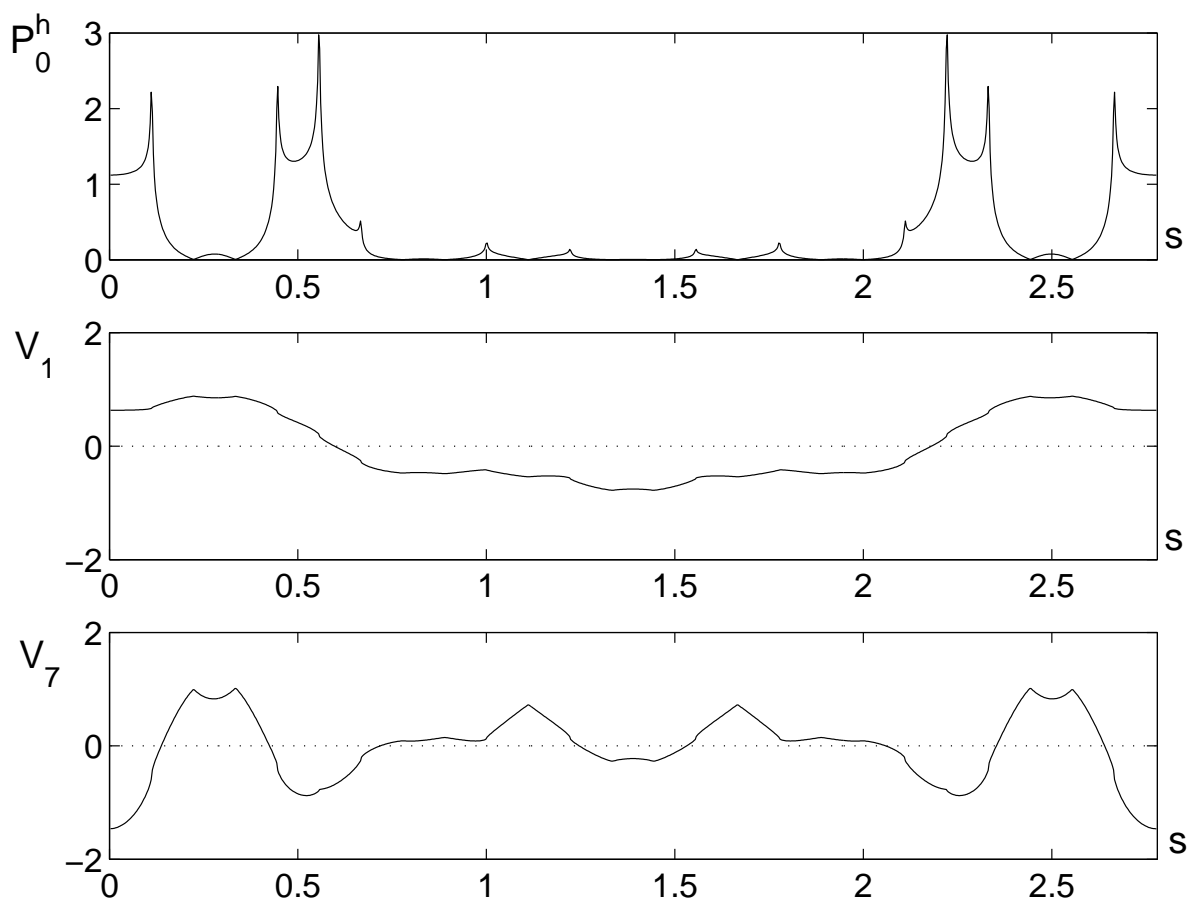


FIG. 5.8 – Densité de la mesure harmonique et deux vecteurs propres V_1 et V_7 pour la quatrième génération de la courbe de Von Koch.

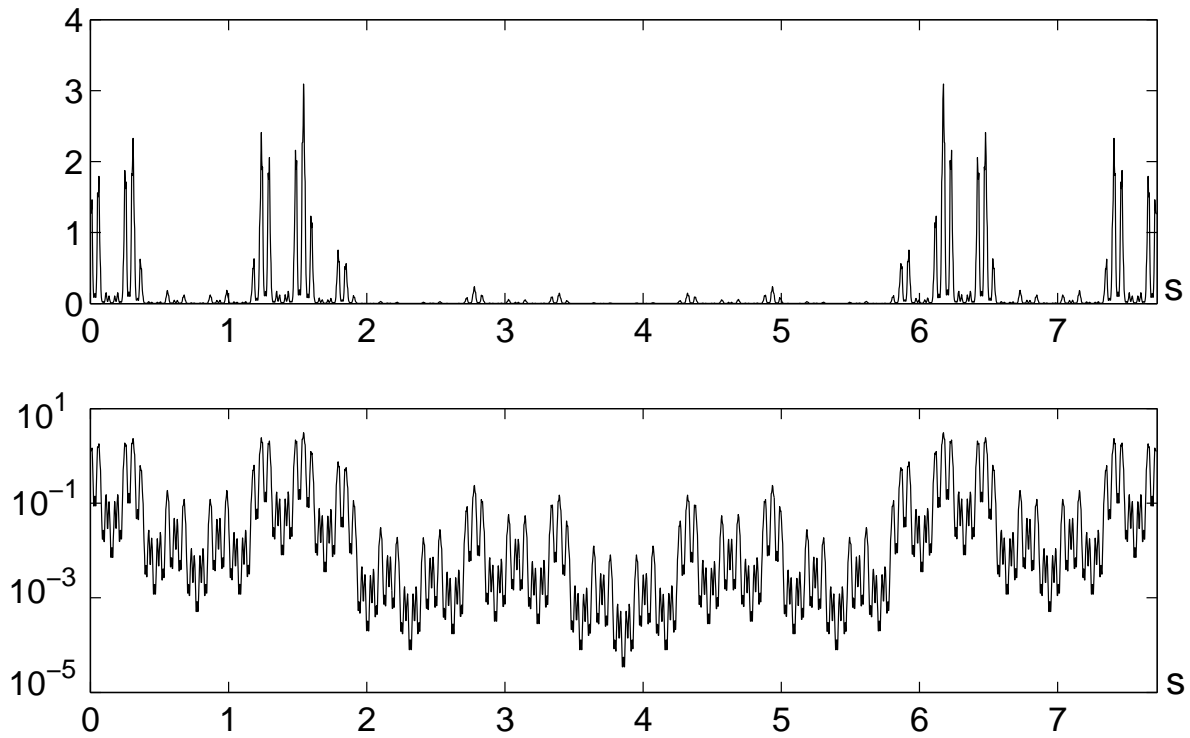


FIG. 5.9 – Densité de la mesure harmonique pour la quatrième génération de la courbe de Von Koch : échelle linéaire (en haut) et échelle logarithmique (en bas).

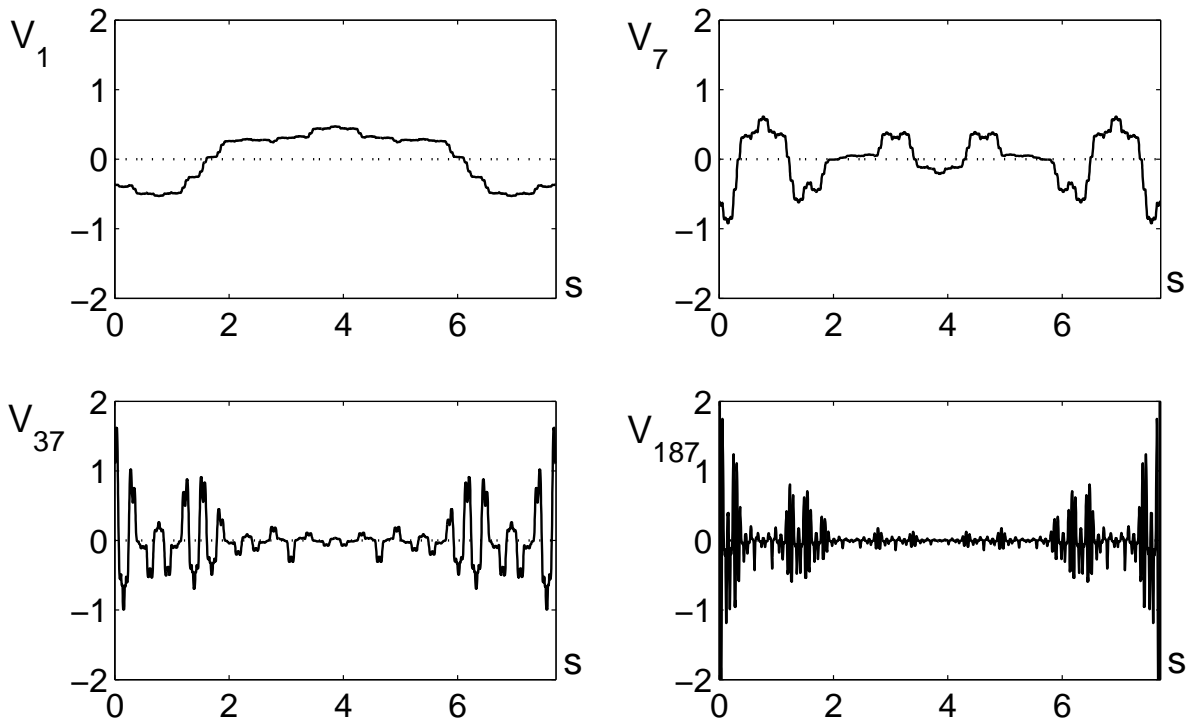


FIG. 5.10 – Vecteurs propres principaux pour la quatrième génération de la courbe de Von Koch.

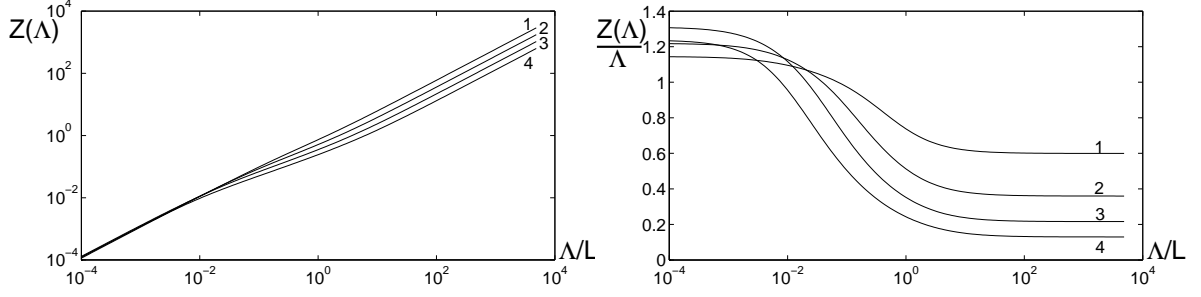


FIG. 5.11 – À gauche : impédance spectroscopique $Z(\Lambda)$ pour quatre générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire ; à droite : le rapport $Z(\Lambda)/\Lambda$ permet de visualiser directement la longueur de la zone active de Dirichlet pour les différentes générations.

(voir chapitre 1). Clairement, ce régime intermédiaire devient de plus en plus important lorsque l'on augmente l'ordre de génération. Afin de comparer plus en détail les différentes générations, il est commode de considérer le rapport $Z(\Lambda)/\Lambda$. Cette quantité tend vers l'inverse du périmètre L_{tot} dans la limite de Neumann et vers l'inverse de la longueur de la zone active L_{dir} dans la limite de Dirichlet².

5.3.7 Approximation des modes principaux

Il est intéressant d'appliquer l'approximation par modes principaux à la quatrième génération. Nous rappelons que l'erreur relative maximale de cette approximation est égale à :

$$\left| \frac{Z_0(\Lambda) - Z(\Lambda)}{Z(\Lambda)} \right| = 1 - L_{dir} \sum_{m.p.} F_\alpha$$

où l'on somme sur tous les modes principaux (m.p.). Nous utilisons les données numériques présentées dans les tableaux 5.1 et 5.2 :

$$F_0 = 0,1296 \quad F_1 = 0,0566 \quad F_7 = 0,1000 \quad F_{37} = 0,1898 \quad F_{187} = 0,3335$$

ainsi que $L_{dir} = 0,8078$ (pour un diamètre $L = 1$). L'erreur relative maximale est donc de 35%. Compte tenu de la complexité de l'interface à la quatrième génération, on peut dire que cette approximation est relativement bonne. L'erreur, due à l'abandon de tous les autres modes, peut être encore diminuée. En effet, l'erreur maximale correspond à la limite de Dirichlet pour laquelle le comportement asymptotique est bien connu : $Z(\Lambda) \sim \rho \Lambda L_{dir}^{-1}$. On peut donc introduire une correction responsable du comportement aux faibles valeurs de Λ :

$$Z'_0(\Lambda) = Z_0(\Lambda) + \rho \Lambda \frac{F'}{1 + \Lambda \mu'} \quad (5.5)$$

²Notons que le comportement du rapport $Z(\Lambda)/\Lambda$ pour la quatrième génération n'est pas correct dans la limite de Dirichlet : la valeur limite doit être supérieure à la valeur limite de la troisième génération. Cette erreur est liée au fait que la discrétisation que l'on utilise n'est plus suffisante (voir section 5.1 et chapitre 2). Néanmoins, ces calculs donnent un comportement qualitativement correct.

où μ' est un paramètre de calibration, F' est la somme de toutes les composantes spectrales F_α ne correspondant pas aux modes principaux. On peut écrire cette dernière comme :

$$F' = \sum_{\text{sauf } m.p.} F_\alpha = L_{dir}^{-1} - \sum_{m.p.} F_\alpha$$

Quelque soit μ' , l'impédance $Z'_0(\Lambda)$ présente le comportement attendu dans la limite de Dirichlet : $Z'_0(\Lambda) \sim \rho\Lambda L_{dir}^{-1}$. De plus, cette fonction préserve le comportement dans la limite de Neumann : $Z'_0(\Lambda) \sim \rho\Lambda L_p^{-1}$ (si $\mu' > 0$). En faisant varier ce paramètre μ' , on peut diminuer l'erreur relative de l'approximation $Z'_0(\Lambda)$. Les simulations numériques pour la quatrième génération montrent que la valeur optimale de μ' est proche de μ_{187} , c'est-à-dire de la position du mode principal le plus grand, ce qui peut se comprendre aisément. Si l'on regarde encore une fois le spectre géométrique sur la figure 5.7, on trouve des pics relativement importants autour du mode principal $\alpha = 187$, pics qui n'ont pas été pris en compte par l'approximation des modes principaux. La contribution F' a été introduite afin de corriger ce défaut ; dans notre exemple, cette contribution F' vaut 0,4286. Si l'on compare l'impédance exacte $Z(\Lambda)$ et l'approximation $Z'_0(\Lambda)$, on trouve que l'erreur relative maximale est alors de 5%. L'utilisation de l'expression corrigée (5.5) est importante du point de vue des applications. En principe, la longueur de la zone active de Dirichlet peut être déterminée dans une expérience (elle apparaît comme un coefficient de proportionnalité de l'impédance dans la limite de Dirichlet). En définitive, si l'on connaît les modes principaux pour une génération donnée, on obtient l'impédance spectroscopique sous une forme *analytique* avec une bonne précision. Pour la quatrième génération, l'erreur relative maximale est égale soit à 35% (sans correction), soit à 5% (avec correction par la longueur de la zone active de Dirichlet).

5.3.8 Modèle analytique de l'impédance spectroscopique

Une autre application importante de ce résultat est le développement d'un modèle analytique de l'impédance spectroscopique. Au chapitre 1, nous avons présenté un modèle de circuits équivalents simplifiés développé par Keddam et Takenouti. Dans l'esprit de ce modèle, on peut représenter l'impédance d'une génération quelconque par un circuit équivalent incluant l'impédance de la génération précédente. En utilisant cette procédure de manière itérative, on peut écrire l'impédance de façon explicite sous la forme d'une fraction itérative. Ce modèle, basé sur une image *physique* naturelle, n'a pas de justification *mathématique*. En se fondant sur une analyse approfondie des modes propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, on peut construire un autre modèle analytique de l'impédance spectroscopique. Dans cette sous-section, nous allons décrire ce modèle et son application à la courbe de Von Koch quadrangulaire ($D_f = \ln 5 / \ln 3$). Ensuite, nous passerons à l'étude d'autres frontières irrégulières pour lesquelles on peut construire des modèles similaires. Ces résultats nous permettront de développer un modèle assez général dont l'analyse est donnée dans la section 5.7.

En examinant les spectres géométriques de la figure 5.7, on peut émettre les observations suivantes :

1. A première approximation, la g -ième génération de la courbe de Von Koch possède $g + 1$ pics (modes principaux) dont les positions sont déterminées par les valeurs propres μ_α , tandis que leurs amplitudes sont déterminées par les composantes spec-

trales F_α . Dans la suite, on référence ces modes propres par $\mu_k^{(g)}$ et $F_k^{(g)}$, où l'indice k prend des valeurs entières entre 0 et g . Par exemple, pour la génération $g = 4$, on a :

$$\mu_0^{(4)} = \mu_0, \quad \mu_1^{(4)} = \mu_1, \quad \mu_2^{(4)} = \mu_7, \quad \mu_3^{(4)} = \mu_{37}, \quad \mu_4^{(4)} = \mu_{187}$$

2. Les pics de même indice k pour différentes générations g sont à peu près situés à la même position, c'est-à-dire que $\mu_k^{(g)}(5/3)^g L$ ne dépend que de l'indice k (le facteur $(5/3)^g L$ correspond au périmètre de la génération g , voir l'échelle sur la figure 5.7).
3. La distance (à l'échelle logarithmique) entre pics successifs d'une même génération est à peu près constante :

$$\mu_k^{(g)} \simeq 5\mu_{k-1}^{(g)}$$

En combinant cette expression et l'observation précédente, on trouve l'approximation suivante :

$$\mu_k^{(g)} \simeq 5^k (3/5)^g \mu' \quad (5.6)$$

μ' étant une constante proche de $(3/5)L^{-1}$. Le tableau 5.10 contient les valeurs $\mu_k^{(g)}$ calculées par cette relation (comparer avec les valeurs exactes dans le tableau 5.8).

4. La composante spectrale $F_0^{(g)}$ est égale à l'inverse du périmètre L_{tot} : $F_0^{(g)} = (3/5)^g L^{-1}$.
5. Pour une génération donnée, les composantes spectrales $F_k^{(g)}$ augmentent progressivement avec l'indice k . Si l'on considère la première génération, l'amplitude $F_1^{(1)}$ peut être déterminée en se souvenant que la somme de toutes les amplitudes est égale à l'inverse de la longueur la zone active de Dirichlet : $F_0^{(1)} + F_1^{(1)} \simeq L_{dir}^{-1}$. Comme cette longueur est proche du diamètre L , on obtient : $F_1^{(1)} \simeq L^{-1} - L_{tot}^{-1} = (1 - 3/5)L^{-1}$. Cette estimation est proche de la valeur numérique $F_1^{(1)} \simeq 0,41 L^{-1}$. On peut donc constater que la valeur $F_1^{(1)}$ exprime la différence entre l'inverse du diamètre et l'inverse du périmètre de cette courbe. En d'autres termes, cette valeur est égale à la différence entre les inverses des périmètres de la génération d'ordre 0 (segment linéaire) et de la première génération. On peut maintenant essayer d'appliquer ce raisonnement à des générations d'ordre plus élevé en disant que, à première approximation, chaque valeur $F_k^{(g)}$ (avec $k > 0$) peut correspondre à la différence entre les inverses des périmètres de la génération $g - k$ et de la génération $g - k + 1$, d'où l'on tire la relation suivante :

$$F_k^{(g)} L \simeq \begin{cases} (1 - 3/5)(3/5)^{g-k}, & k = 1, \dots, g \\ (3/5)^g, & k = 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

Le tableau 5.10 contient les valeurs $F_k^{(g)}$ calculées par cette relation (comparer avec les valeurs exactes dans le tableau 5.8).

En utilisant les relations (5.6) et (5.7), on peut approcher des pics représentant les modes principaux. On aboutit donc à l'approximation analytique $Z^{(g)}(\Lambda)$ suivante pour l'impédance effective $Z(\Lambda)$:

$$Z^{(g)}(\Lambda) = \rho \Lambda \sum_{k=0}^g \frac{F_k^{(g)}}{1 + \Lambda \mu_k^{(g)}} \quad (5.8)$$

	g	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$
$\mu_k^{(g)} L_{tot}$	1	0	3			
	2	0	3	15		
	3	0	3	15	75	
	4	0	3	15	75	375
$F_k^{(g)} L$	1	0,6000	0,4000			
	2	0,3600	0,2400	0,4000		
	3	0,2160	0,1440	0,2400	0,4000	
	4	0,1296	0,0864	0,1440	0,2400	0,4000

TAB. 5.10 – Modèle analytique : modes principaux pour les quatre générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$.

Afin de vérifier la qualité de cette approximation analytique, on compare l'impédance spectroscopique calculée par la relation exacte (4.11) avec celle donnée par notre modèle. L'erreur relative est présentée sur la figure 5.12. On peut constater que, sur 5 ordres de grandeur de valeurs Λ/L , l'erreur relative est inférieure à 12%. Compte tenu de la complexité de la quatrième génération et de la relative rusticité du modèle, une telle précision est vraiment remarquable. On peut en conclure que l'expression analytique simple (5.8) transcrit effectivement toute la complexité du comportement de l'impédance pour la courbe de Von Koch considérée. Plus important encore, cet accord valide les règles générales établies par les relations (5.6) et (5.7) pour les modes principaux. Par conséquent, on peut utiliser ces relations afin d'approcher le comportement pour des générations beaucoup plus élevées que la quatrième. Le calcul direct de l'impédance spectroscopique étant inaccessible pour une génération de l'ordre de 10 ou 20, ce modèle nous offre donc un outil que nous utiliserons dans la section 5.7 en l'appliquant à des générations plus élevées.

Cependant, il est raisonnable de se demander si ces règles conservent leur validité lorsque l'on augmente la génération. En effet, à chaque passage d'une génération à la suivante, le nombre et les amplitudes des pics *secondaires* deviennent de plus en plus importants. En particulier, les pics secondaires autour de $\alpha = 187$ pour la quatrième génération présentent des contributions plus importantes que le pic principal $\alpha = 1$. Peut-on alors négliger ces pics secondaires ? Nous pouvons proposer la réponse suivante : la géométrie autosimilaire de la courbe de Von Koch conduit à une certaine *hiérarchie* de valeurs propres, chaque pic principal correspondant à une échelle particulière de la frontière. Par conséquent, on peut fusionner les pics situés autour de chaque échelle caractéristique de l'interface. Dans ce cas, l'existence d'un pic principal dans chaque groupe n'est pas même nécessaire. Il suffit d'approcher la contribution de tous les pics dans chaque groupe par un seul pic dont l'amplitude $F_k^{(g)}$ est égale à la somme des amplitudes de ces pics, la position *moyenne* $\mu_k^{(g)}$ étant alors déterminée par l'échelle caractéristique de ce groupe. On obtient ainsi une série de $(g + 1)$ pics principaux *effectifs*. La position moyenne $\mu_k^{(g)}$ peut être approchée par la relation (5.6). En revanche, il nous faut justifier l'utilisation de la relation (5.7) pour calculer les amplitudes $F_k^{(g)}$. Nous reviendrons sur cette question dans la section 5.7.

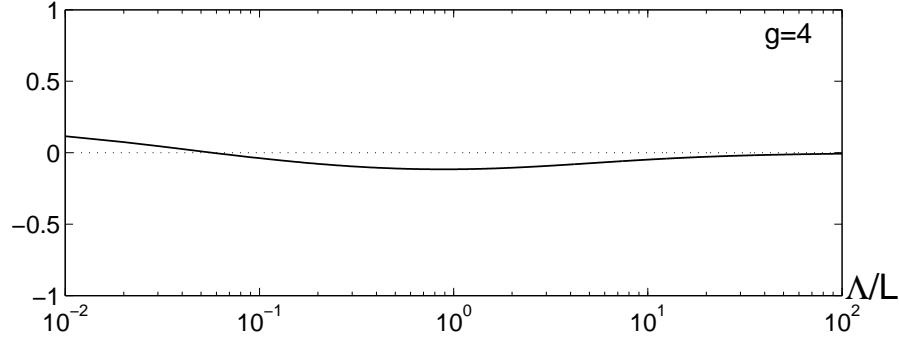


FIG. 5.12 – Erreur relative entre l'impédance pour la quatrième génération de la courbe de Von Koch calculée à l'aide du modèle analytique et l'impédance réelle. Cette erreur reste inférieure à 12% sur 5 ordres de grandeurs de Λ/L .

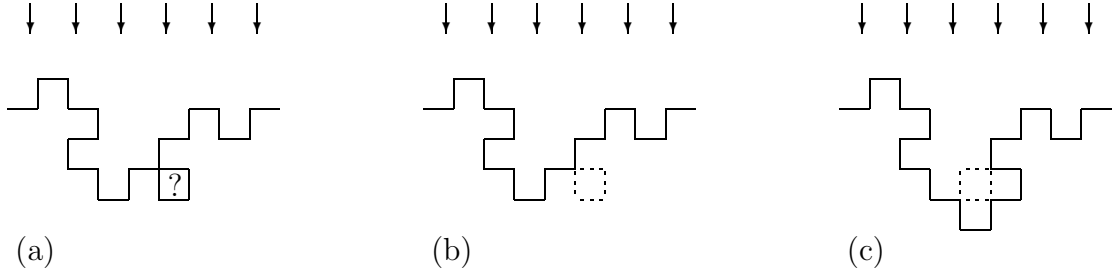


FIG. 5.13 – Courbe aléatoire : (a) problème due à la déconnexion ; (b) élimination simple d'une partie déconnectée ; (c) modification légère de la courbe pour éviter la déconnexion sans modification du périmètre (en basculant une partie de la frontière).

5.3.9 Courbe de Von Koch aléatoire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$

L'effet de réduction des modes mis en évidence dans la sous-section 5.3 pose encore de nombreuses questions. Cet effet est-il lié à l'autosimilarité de la courbe de Von Koch à chaque étape de construction ? Les positions des modes principaux correspondent-elles vraiment aux longueurs caractéristiques de l'interface, ou bien est-ce une coïncidence particulière due à la courbe de Von Koch déterministe ? L'impédance d'une frontière fractale se détermine-t-elle de manière générale avec un nombre restreint de modes propres ?

Afin d'éclairer ces interrogations, nous avons étudié des courbes de Von Koch aléatoires de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$, identique à celle de la courbe de Von Koch précédente. Ces courbes sont construites par une procédure itérative où, à chaque étape de construction, on choisit au hasard l'orientation du générateur avec la probabilité 1/2 (on peut envisager évidemment des lois probabilistes plus complexes). Cette construction présente cependant l'inconvénient de faire apparaître des déconnexions de domaines, ces derniers devenant alors inaccessibles à des particules provenant de la source (Fig. 5.13a). Du point de vue du calcul numérique, ces déconnexions ne posent aucune difficulté. Cependant, comme l'on s'intéresse à la surface accessible, il est commode d'éliminer les morceaux déconnectés. Si on les supprime simplement (Fig. 5.13b), cette procédure réduit le périmètre de la frontière, ce qui peut rendre délicate la comparaison directe des spectres géométriques entre courbes aléatoire et déterministe. Nous proposons une alternative consistant à modifier légèrement la courbe en basculant des petites parties de la frontière (Fig. 5.13c).

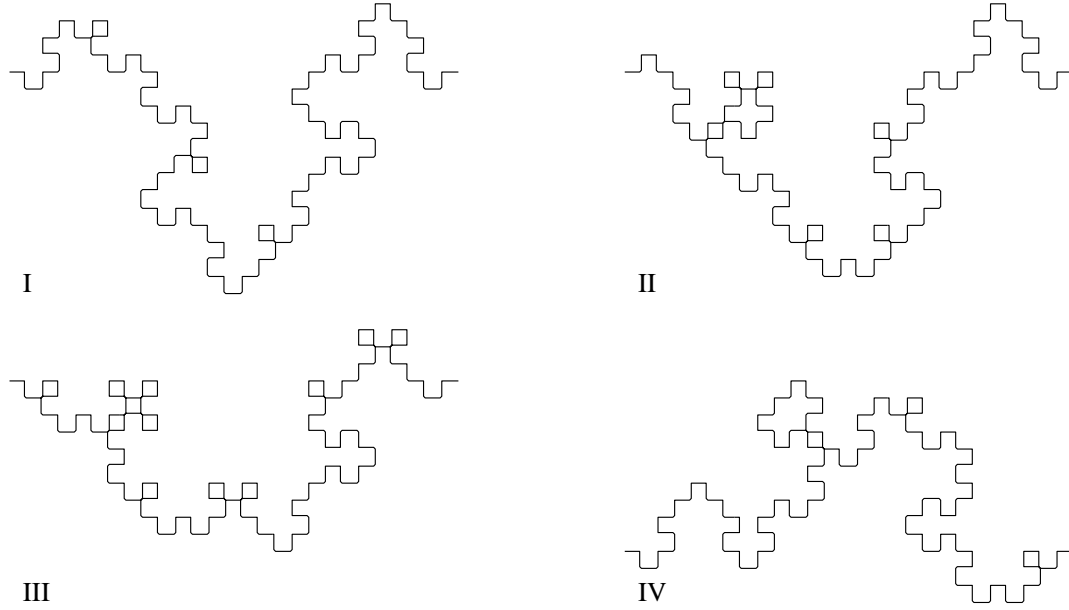


FIG. 5.14 – Quatre réalisations de troisième génération de la courbe de Von Koch aléatoire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$. Les particules arrivent d'une source située loin vers le haut de la figure.

Cette opération peut être vue comme une modification de la loi probabiliste des choix d'orientation.

Nous allons étudier quatre réalisations (troisième génération) de la courbe de Von Koch aléatoire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ présentées sur la figure 5.14. Dans tous ces cas, le périmètre L_{tot} est identique à celui de la troisième génération de la courbe de Von Koch déterministe : $L_{tot} = (5/3)^3 L$.

Considérons le spectre géométrique de chaque courbe aléatoire (Fig. 5.16). On peut tout d'abord noter que le calcul a été réalisé pour une source à distance infinie : on ne voit pas donc le mode propre $\alpha = 0$ sur une échelle logarithmique (le pic se situe à $\mu_0 = 0$). On peut faire plusieurs observations intéressantes :

- Bien que les courbes aléatoires soient visiblement plus irrégulières, seul un nombre réduit de modes propres contribuent. Par conséquent, leur impédance spectroscopique peut être représentée sous la forme analytique (4.11) avec peu de termes (de 3 à 6).
- Les pics ne sont plus équidistants à l'échelle logarithmique, autrement dit, il n'y a pas de relation multiplicative simple entre pics successifs. C'est une conséquence directe de l'absence d'autosimilarité déterministe. Néanmoins, il subsiste une hiérarchie d'échelle : les pics se regroupent autour de positions qui correspondent aux échelles caractéristiques de la frontière. Si l'on pouvait considérer des générations plus élevées de ces courbes aléatoires, on pourrait probablement retrouver des relations multiplicatives au sens statistique (pour les courbes aléatoires, l'autosimilarité se manifeste mais au sens statistique).
- Les courbes I et II se ressemblent et leurs spectres géométriques sont par conséquent proches.

En résumé, pour les courbes aléatoires, on retrouve un nombre réduit de modes contri-

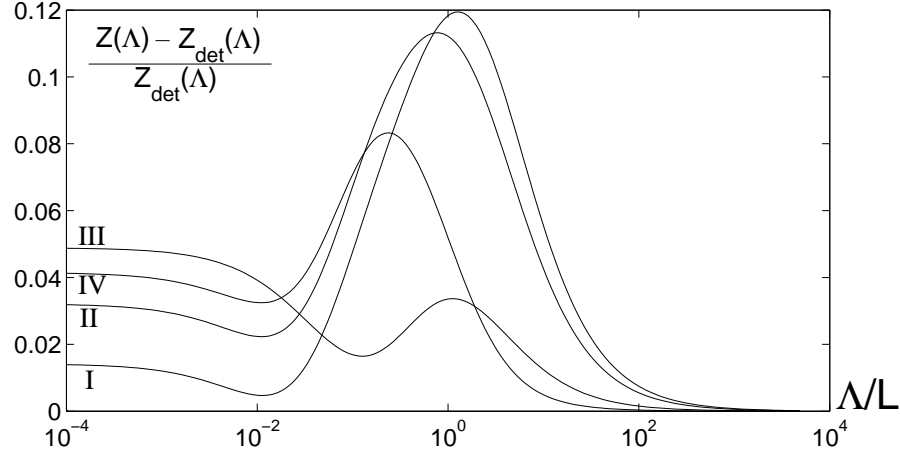


FIG. 5.15 – Déviation relative $\frac{Z(\Lambda) - Z_{det}(\Lambda)}{Z_{det}(\Lambda)}$ de l'impédance spectroscopique $Z(\Lambda)$ pour les quatre courbes de Von Koch aléatoires par rapport à l'impédance spectroscopique $Z_{det}(\Lambda)$ de la courbe de Von Koch déterministe.

buant à l'impédance spectroscopique, leurs positions correspondent à certaines échelles caractéristiques de la frontière, bien qu'il soit difficile de les relier à des longueurs précises pour chaque géométrie (en raison de leur complexité).

La comparaison des impédances spectroscopiques pour les quatre courbes de Von Koch aléatoires par rapport à l'impédance de la courbe de Von Koch déterministe fait apparaître des comportements à peu près identiques (Fig. 5.15). La déviation maximale est de l'ordre de 12%. Comme le périmètre L_{tot} est le même pour toutes les courbes, leur comportement asymptotique dans la limite de Neumann (lorsque Λ tend vers l'infini) est strictement identique. En revanche, on observe une petite différence dans la limite de Dirichlet ($\Lambda \rightarrow 0$). Notons que l'impédance de toutes les courbes aléatoires est légèrement supérieure à celle de la courbe déterministe.

En résumé, nous pouvons conclure que les courbes de Von Koch aléatoires présentent des propriétés de transport analogues à celles de la courbe de Von Koch déterministe de même dimension fractale. Ce résultat conforte une autre étude numérique réalisée sur des frontières aléatoires [37]. Ce résultat est important car il montre que l'on peut étudier les propriétés de transport des fractales déterministes (dont l'étude est plus simple) et étendre les résultats obtenus aux fractales aléatoires de mêmes caractéristiques globales. Clairement, la représentation d'une frontière irrégulière par des fractales aléatoires est plus réaliste. En particulier, on peut utiliser notre modèle d'impédance spectroscopique pour déterminer la réponse linéaire de la courbe de Von Koch aléatoire.

5.4 Courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$

L'étude numérique précédente a débouché sur plusieurs résultats nouveaux : localisation du spectre, réduction des modes propres, interprétation des valeurs propres de modes principaux comme inverses des échelles caractéristiques de la frontière, modèle analytique de l'impédance spectroscopique, etc. De plus, nous avons vérifié que certains résultats

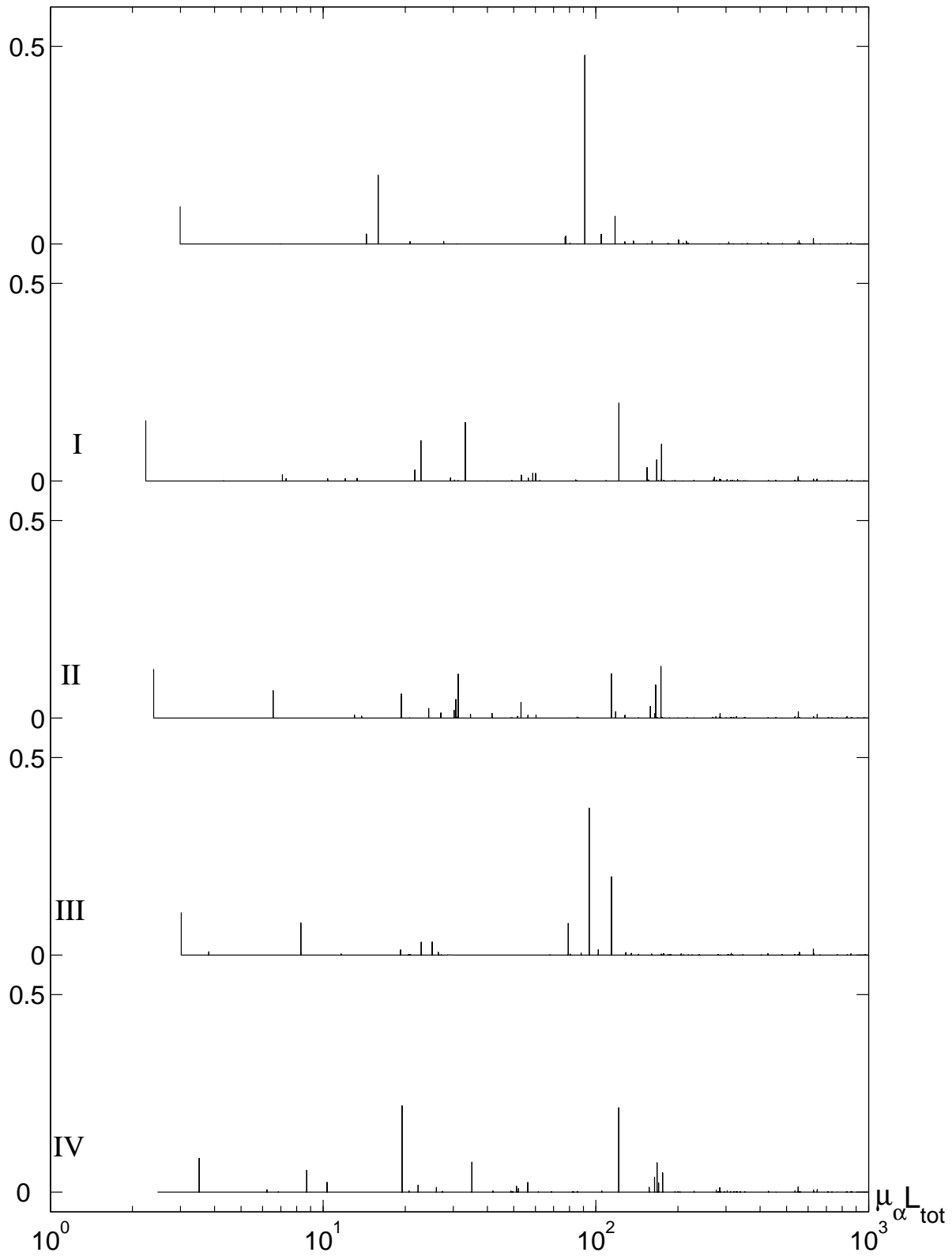
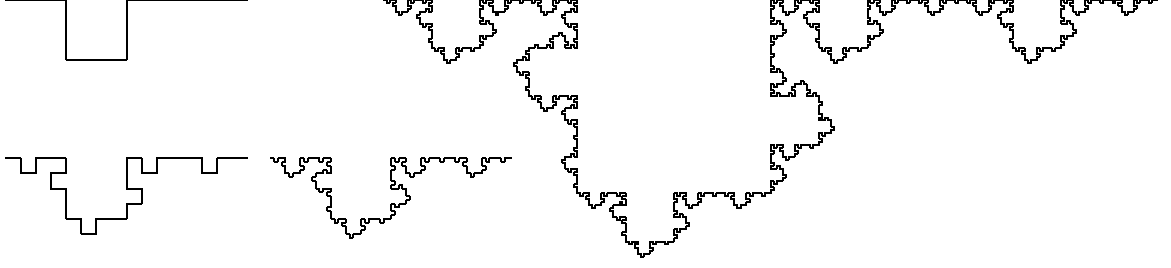


FIG. 5.16 – Spectre géométrique pour les quatre réalisations de la courbe de Von Koch aléatoire de troisième génération (le spectre tout en haut correspond à la courbe de Von Koch déterministe de même dimension fractale).

FIG. 5.17 – Quatre générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$.

	$g = 1$			$g = 2$			$g = 3$			$g = 4$
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
ℓ/a	50	100	150	20	30	40	6	8	10	2
M	300	600	900	720	1080	1440	1296	1728	2160	2592

TAB. 5.11 – Diverses discrétisations des générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$. M est le nombre de points frontières ; le rapport ℓ/a donne la finesse de discrétisation, la longueur du segment minimal ℓ étant égale à $(1/4)^g L$. A partir de ces données, on peut retrouver le paramètre de réseau a .

peuvent s'étendre à des courbes aléatoires de même dimension fractale. Il est maintenant intéressant de tester si l'on peut généraliser cette approche aux autres courbes autosimilaires.

Dans cette sous-section, nous allons brièvement considérer la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$ dont quatre générations sont présentées sur la figure 5.17. Le tableau 5.11 contient diverses informations sur la discrétisation de ces frontières. Les résultats présentés par la suite ont été obtenus pour les discrétisations les plus fines.

On reporte les spectres géométriques des trois générations de cette courbe (Fig. 5.18). Les résultats pour la quatrième génération ne sont pas pris en compte en raison de l'insuffisante finesse de discrétisation. On peut faire les observations suivantes :

- Chaque génération g possède $g + 1$ modes principaux (le pic à $\mu_0 = 0$ n'est pas présent sur l'échelle logarithmique) ;
- Les pics principaux sont équidistants (à l'échelle logarithmique) et leurs positions (valeurs propres μ_α) correspondent aux échelles caractéristiques de la frontière.

En particulier, on peut utiliser l'approximation par modes principaux. Nous rappelons que l'erreur relative maximale (correspondant à la limite de Dirichlet) est égale à :

$$1 - L_{dir} \sum_{m.p.} F_\alpha$$

Si l'on utilise les informations sur les modes principaux de la troisième génération issues du tableau 5.12 et la valeur de la longueur de la zone active de Dirichlet $L_{dir} = 0,7801 L$, on obtient une erreur relative maximale de l'ordre de 28% (dans le cas précédent, cette erreur était de 35%). Si l'on prend en compte la correction dans la limite de Dirichlet (voir section 5.3 pour les détails), on réduit l'erreur relative maximale à une valeur inférieure à 5%.

On peut de plus développer un modèle analytique de l'impédance spectroscopique en

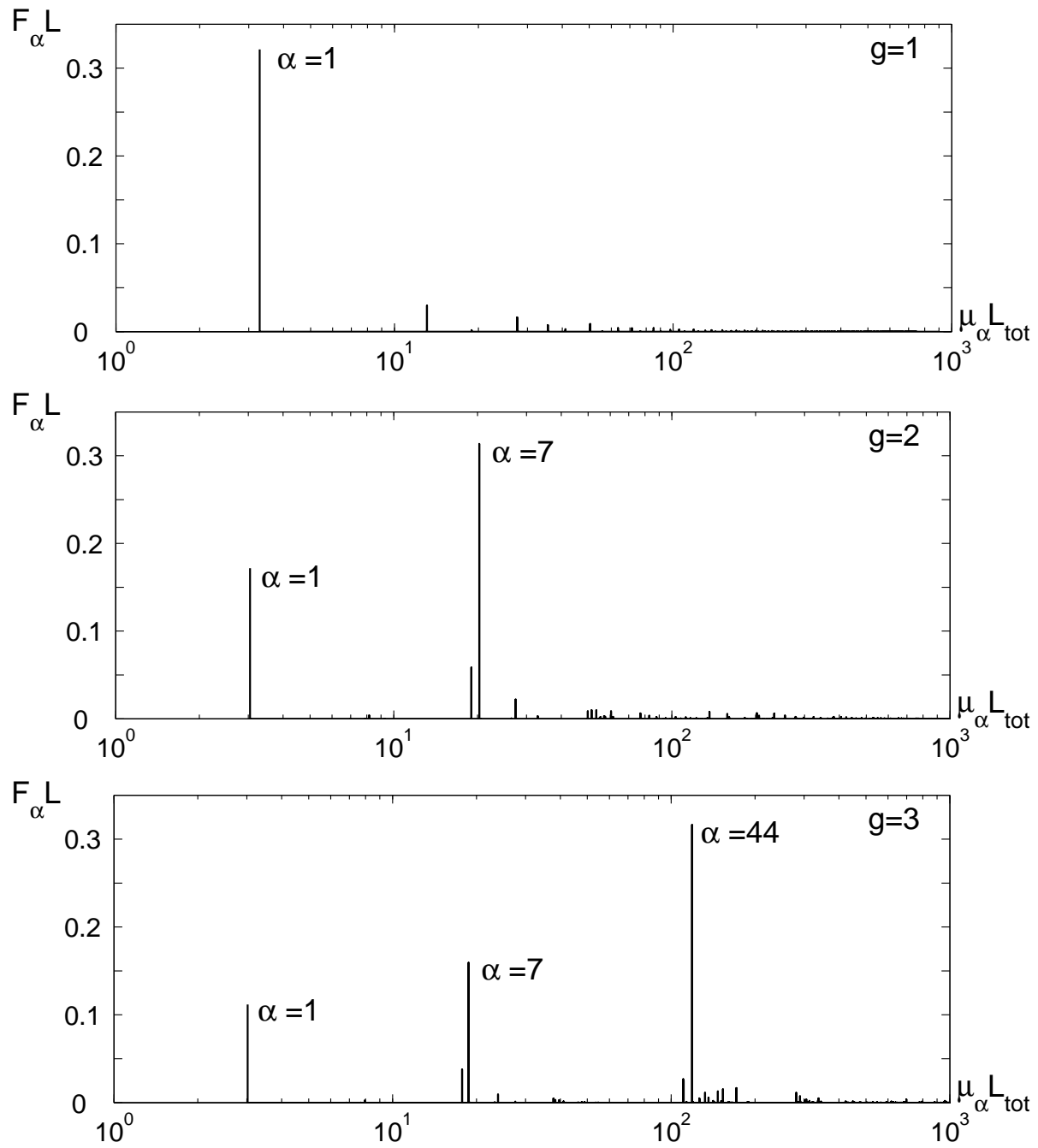


FIG. 5.18 – Spectre géométrique pour les trois générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$. Les données correspondent à la dernière réalisation de chaque génération (voir tableau 5.11).

	g	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 7$	$\alpha = 44$
$\mu_\alpha L_{tot}$	1	0	3,293		
	2	0	3,049	20,538	
	3	0	3,024	18,941	124,511
$F_\alpha L$	1	0,6667	0,3235		
	2	0,4444	0,1723	0,3226	
	3	0,2963	0,1120	0,1629	0,3500

TAB. 5.12 – Modes principaux pour les trois générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$.

	g	$\alpha = 0$ ($k = 0$)	$\alpha = 1$ ($k = 1$)	$\alpha = 7$ ($k = 2$)	$\alpha = 44$ ($k = 3$)
$\mu_\alpha L_{tot}$	1	0	3		
	2	0	3	18	
	3	0	3	18	108
$F_\alpha L$	1	0,6667	0,3333		
	2	0,4444	0,2222	0,3333	
	3	0,2963	0,1482	0,2222	0,3333

TAB. 5.13 – Modèle analytique : modes principaux pour les trois générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$.

utilisant des relations analogues à (5.6) et (5.7) pour les valeurs propres et les composantes spectrales :

$$\mu_k^{(g)} L_{tot} = 6^k \mu' \quad F_k^{(g)} L \simeq \begin{cases} (1 - 4/6)(4/6)^{g-k}, & k = 1, \dots, g \\ (4/6)^g, & k = 0 \end{cases}$$

avec un paramètre μ' proche de $1/2$. La comparaison des données des tableaux 5.12 et 5.13 montre que ces approximations donnent des valeurs raisonnables. La figure 5.19 donne l'erreur relative de notre expression modèle,

$$Z^{(g)}(\Lambda) = \rho \Lambda \sum_{k=0}^g \frac{F_k^{(g)}}{1 + \Lambda \mu_k^{(g)}} \quad (5.9)$$

par rapport à l'impédance spectroscopique $Z(\Lambda)$ obtenue par le calcul numérique complet. On voit que l'erreur relative maximale sur de 8 ordres de grandeur de Λ/L est inférieure à 16% pour la troisième génération.

En conclusion, on peut constater que tous les résultats précédents (développés et discutés en détails pour la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$) s'appliquent directement à la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$.

La grande différence entre ces deux courbes est que l'une est symétrique par réflexion autour d'une droite verticale située au milieu, tandis que l'autre ne l'est pas. Par conséquent, la densité de la mesure harmonique et les vecteurs propres ne peuvent être ni symétriques,

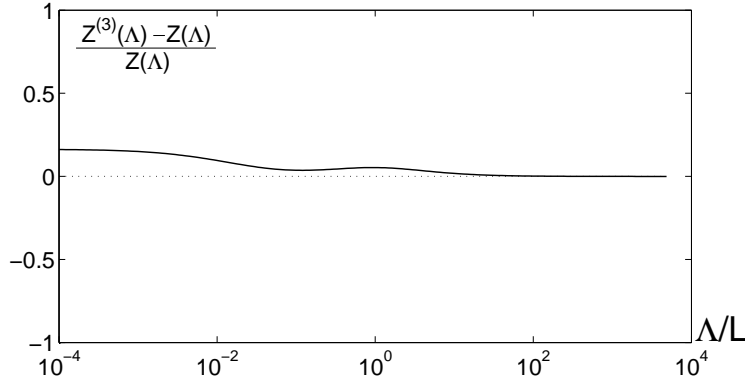


FIG. 5.19 – Erreur relative de l’expression modèle (5.9) par rapport à la décomposition spectrale complète (4.11) pour la troisième génération de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$.

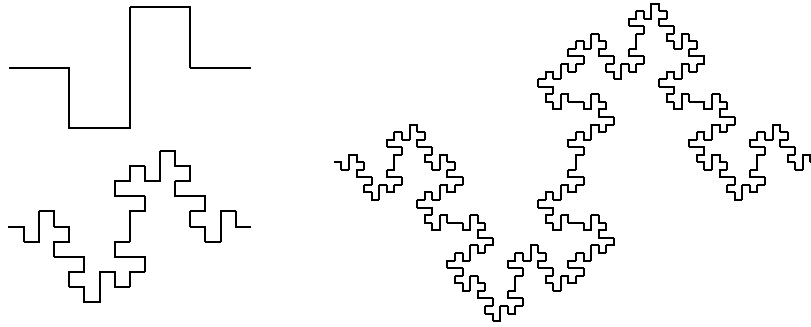


FIG. 5.20 – Trois générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4$.

ni antisymétriques : le mécanisme de réduction des modes par cette symétrie ne s’applique donc plus (voir la discussion dans la section 5.3). Néanmoins, on observe toujours une réduction du nombre des modes principaux. La symétrie par réflexion ne joue donc pas un rôle déterminant dans les caractéristiques de transfert de la frontière.

5.5 Courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4$

A chaque étape de la construction des courbes de Von Koch précédentes, on introduisait plusieurs irrégularités *simples* (pore carré). Dans cette sous-section, nous considérons encore une courbe de Von Koch (de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4 = 1,5$) dont le générateur est plus complexe (Fig. 5.20). A chaque étape de construction, les irrégularités croissent à la fois vers l’intérieur et l’extérieur de la frontière. Bien que minime à première vue, cette différence modifie de manière importante les propriétés de transport.

Considérons les spectres géométriques pour les trois générations de cette courbe présentées sur la figure 5.21. La première génération possède déjà au moins trois modes importants : $\alpha = 0$ (le pic à $\mu_0 = 0$ n’apparaît pas sur une échelle logarithmique), $\alpha = 1$ et $\alpha = 2$. Les deux pics secondaires sont *écrantés* par le pic principal $\alpha = 2$.

L’analyse des générations plus élevées est encore plus complexe. La deuxième génération

	$g = 1$			$g = 2$			$g = 3$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ℓ/a	50	100	150	10	20	30	2	4	6
M	400	800	1200	640	1280	1920	1024	2048	3072

TAB. 5.14 – Différentes discrétisations pour les générations 1, 2 et 3 de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4$. M est le nombre de points frontières, tandis que le rapport ℓ/a donne la finesse de discrétisation, la longueur du segment minimal ℓ étant égale à $(1/4)^g L$. A partir de ces données, on peut retrouver le paramètre de réseau a .

possède cinq modes principaux et plusieurs pics secondaires. Pour la troisième génération, on distingue sept modes principaux (voir tableau 5.15), mais il faut par ailleurs tenir compte de la présence de nombreux pics secondaires. On peut toutefois profiter du fait que ces pics secondaires sont regroupés autour des pics principaux.

On voit donc que le spectre géométrique de cette frontière est considérablement plus complexe que celui des courbes précédentes. Encore une fois, il faut insister sur le fait que la complexité du spectre géométrique est directement liée à la procédure itérative de construction de cette courbe. Si l'on considère un générateur avec une irrégularité simple (un pore carré, par exemple), la procédure itérative de construction de la frontière auto-similaire correspondante crée à chaque étape un grand nombre d'irrégularités identiques (de même taille). En d'autres termes, le passage d'une génération à l'autre est associé à l'apparition d'une seule échelle caractéristique nouvelle. Par conséquent, un seul nouveau pic principal apparaît. En revanche, une nouvelle irrégularité plus complexe (comme le générateur de la figure 5.20) peut créer plusieurs nouvelles échelles caractéristiques de la frontière. On obtient alors plusieurs nouveaux pics principaux.

La conclusion générale cependant reste la même : seul un nombre réduit de modes propres contribuent à l'impédance et la distribution de leurs valeurs propres est de type hiérarchique. Pour autant, le développement d'un modèle analytique est plus difficile dans ce cas. En effet, si l'on regarde sur la figure 5.21, on peut distinguer deux *séries* de pics correspondant à deux irrégularités simples : un pore carré et une «bosse» carrée. Par exemple, pour la troisième génération, la première série contient les modes $\alpha = 1$, $\alpha = 8$ et $\alpha = 100$, tandis que la deuxième série contient les modes $\alpha = 2$, $\alpha = 18$ et $\alpha = 146$ (le mode $\alpha = 0$ peut être considéré indépendamment). Comme précédemment, la distance entre deux pics successifs (à l'échelle logarithmique) dans chaque série peut être prise de manière approchée égale à 8 (nombre de blocs du générateur). On utilise donc l'approximation suivante :

$$\mu_k^{(g,1)} = 8^k (1/2)^g \mu' \quad \mu_k^{(g,2)} = 8^k (1/2)^g \mu''$$

avec deux paramètres μ' et μ'' indépendants pour chaque série. L'analyse des données du tableau 5.15 permet de déterminer ces paramètres : $\mu' = 1/4$ et $\mu'' = 1$. Les valeurs des $\mu_k^{(g,1)}$ et $\mu_k^{(g,2)}$ sont présentées dans le tableau 5.16. Notons que la précision de cette approximation est moins bonne que dans le cas des courbes de Von Koch précédentes.

On peut trouver une approximation pour les composantes spectrales. Rappelons que la composante $F_0^{(g)}$ est toujours égale à l'inverse du périmètre total. Pour les autres composantes, on peut légèrement modifier l'approximation précédente en tenant compte du

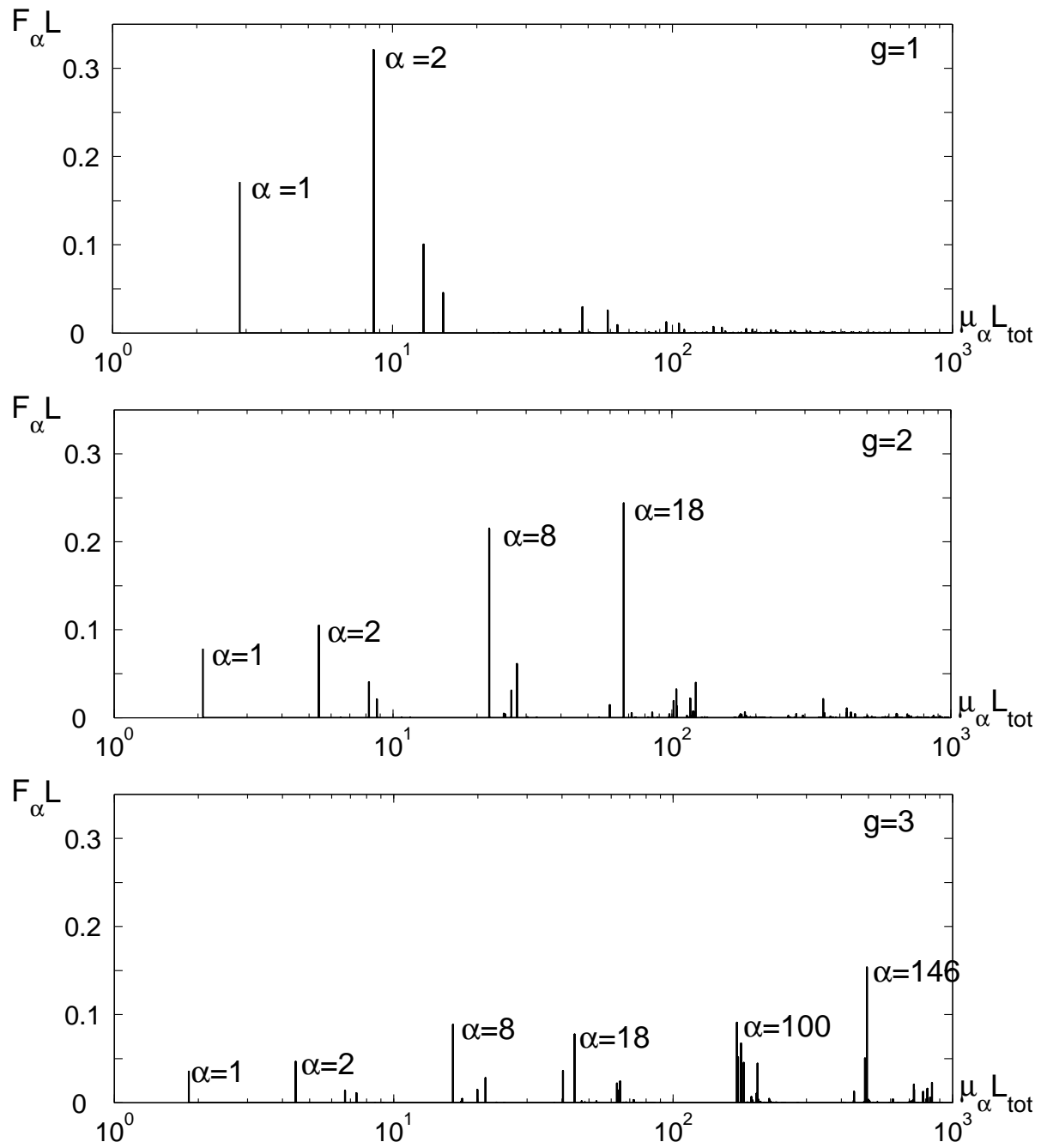


FIG. 5.21 – Spectre géométrique pour les trois générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4$. Les données correspondent à la dernière réalisation de chaque génération (voir tableau 5.14).

	g	$k = 0$	$k = 1$		$k = 2$		$k = 3$	
		$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$	$\alpha = 8$	$\alpha = 18$	$\alpha = 100$	$\alpha = 146$
$\mu_\alpha L_{tot}$	1	0	2,852	8,594				
	2	0	2,088	5,448	22,356	68,500		
	3	0	1,864	4,512	16,616	45,632	212,080	548,208
$F_\alpha L$	1	0,5000	0,1723	0,3242				
	2	0,2500	0,0787	0,1054	0,2188	0,2523		
	3	0,1250	0,0365	0,0470	0,0905	0,0814	0,0656	0,1799

TAB. 5.15 – Modes principaux pour les trois générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4$.

fait qu'il y a deux séries différentes. On utilise l'approximation suivante :

$$F_k^{(g,1)} L = (1/6)(1/2)^{g-k} \quad F_k^{(g,2)} L = (1/3)(1/2)^{g-k}$$

Notons que le choix des facteurs $1/6$ et $1/3$ s'explique par le fait que leur somme doit être égale à $(1 - 1/2)$ (un facteur similaire se trouve dans l'approximation précédente pour les courbes de Von Koch de dimensions $D_f = \ln 5 / \ln 3$ et $D_f = \ln 6 / \ln 4$). En effet, nous allons voir dans la section 5.7 que cette condition est nécessaire pour que l'impédance présente le comportement attendu dans la limite de Dirichlet. Les valeurs $F_k^{(g,1)}$ et $F_k^{(g,2)}$ sont présentées dans le tableau 5.16. La comparaison de ces quantités avec les valeurs numériques permet de constater la relativement bonne précision de cette approximation³.

Toujours dans le cadre de cette approximation, l'impédance spectroscopique s'écrit :

$$Z^{(g)}(\Lambda) = \rho\Lambda \left(\frac{1}{L_{tot}} + \sum_{k=1}^g \frac{F_k^{(g,1)}}{1 + \Lambda\mu_k^{(g,1)}} + \sum_{k=1}^g \frac{F_k^{(g,2)}}{1 + \Lambda\mu_k^{(g,2)}} \right)$$

La comparaison avec l'impédance $Z(\Lambda)$ calculée de manière exacte (en utilisant tous les modes) permet d'évaluer l'erreur relative de cette approximation (Fig. 5.22). On peut constater que l'erreur relative maximale est inférieure à 23% sur toutes les valeurs Λ . De plus, si l'on ajoute un terme supplémentaire $(L/L_{dir} - 1)/(1 + \Lambda\mu_g^{(g,2)})$ pour corriger le comportement dans la limite de Dirichlet⁴, cette erreur peut être réduite à 10%. On en conclut donc que notre modèle s'applique également à cette courbe de Von Koch de dimension $D_f = 1,5$ dont le spectre géométrique est pourtant bien plus complexe.

5.6 Surface de Von Koch de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$

Dans cette sous-section, nous allons examiner les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour une surface irrégulière en 3 dimensions. Plus précisément, nous allons déterminer les spectres géométriques de deux surfaces de Von Koch cubique

³Les dernières valeurs $F_3^{(3,1)}$ et $F_3^{(3,2)}$ sont quand-même assez différentes des valeurs numériques. Cette différence est liée à la présence de plusieurs pics secondaires. Si on les prenait en compte, les valeurs numériques effectives seraient plus proche de $F_3^{(3,1)}$ et $F_3^{(3,2)}$.

⁴La longueur de la zone active de Dirichlet L_{dir} est égale à 0,7647 L pour la troisième génération.

	g	$k = 0$	$k = 1$		$k = 2$		$k = 3$	
		$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$	$\alpha = 8$	$\alpha = 18$	$\alpha = 100$	$\alpha = 146$
$\mu_\alpha L_{tot}$	1	0	2	8				
	2	0	2	8	16	64		
	3	0	2	8	16	64	128	512
$F_\alpha L$	1	0,5000	0,1667	0,3333				
	2	0,2500	0,0833	0,1667	0,1667	0,3333		
	3	0,1250	0,0417	0,0833	0,0833	0,1667	0,1667	0,3333

TAB. 5.16 – Approximation pour les positions et les amplitudes des pics principaux pour les trois générations de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 8 / \ln 4$.

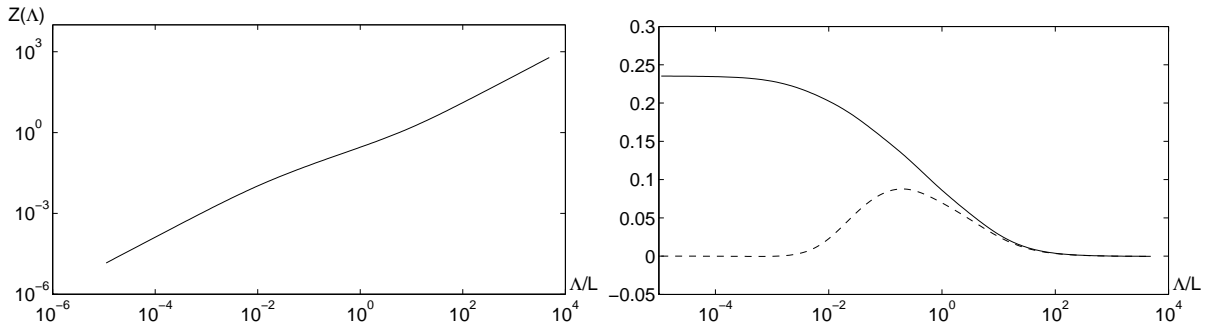


FIG. 5.22 – À gauche : impédance spectroscopique pour la troisième génération de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = 1,5$; à droite, erreur relative de l'impédance modèle $Z^{(g)}(\Lambda)$ par rapport à la décomposition spectrale complète $Z(\Lambda)$. La courbe tiretée représente cette même erreur après introduction d'un terme correctif pour la limite de Dirichlet.

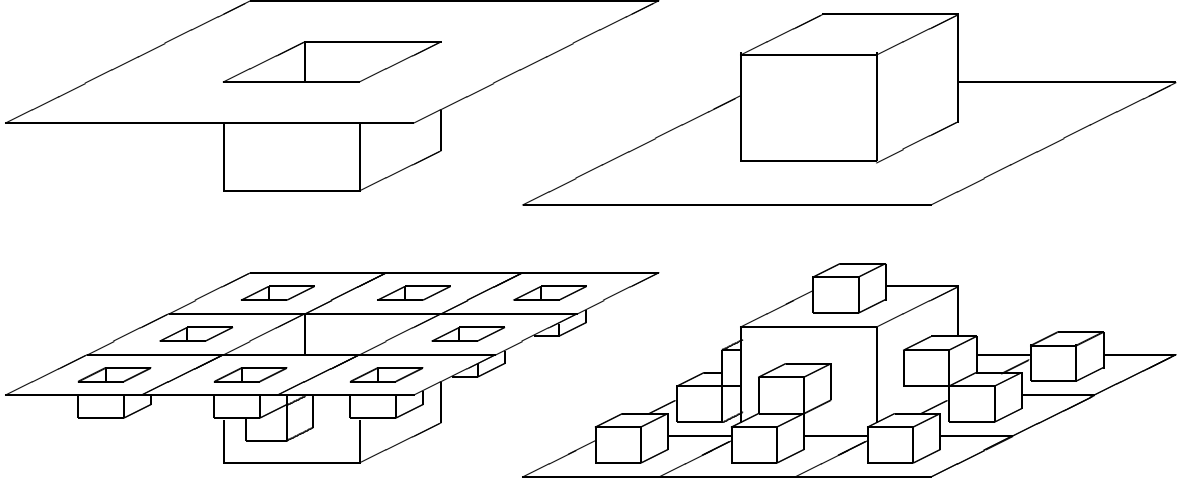


FIG. 5.23 – Deux premières générations des surfaces de Von Koch concave et convexe de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$. Les particules arrivent d’une source située vers le haut de la figure.

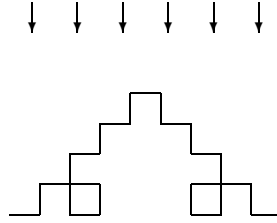


FIG. 5.24 – La construction d’une courbe de Von Koch *convexe* conduit à plusieurs endroits enfermés dont la frontière accessible a une forme d’escalier.

(de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$) présentées sur la figure 5.23. La surface de Von Koch *concave* est un analogue tridimensionnel de la courbe de Von Koch quadrangulaire. En revanche, la surface de Von Koch *convexe* n’a pas d’équivalent bidimensionnel. En effet, si l’on essaye de construire une courbe de Von Koch convexe, on aboutit une frontière triangulaire triviale (Fig. 5.24).

Le calcul numérique est identique à celui en 2 dimensions (voir chapitre 2). La difficulté essentielle réside dans le fait que la discrétisation d’une surface nécessite considérablement plus de points que celle d’une courbe. Le tableau 5.17 donne les paramètres de discrétisation utilisés (ces paramètres sont identiques pour les surfaces concave et convexe). En particulier, la deuxième génération a été discrétisée avec 9 points par face, ce qui est insuffisant. La discrétisation avec 25 points par face créerait 4225 points frontières, et donc un opérateur d’auto-transport brownien de dimension 4225×4225 dont le traitement numérique est très complexe. Par conséquent, notre étude des surfaces de Von Koch a plus pour ambition d’illustrer comment les concepts développés précédemment s’appliquent indépendamment de la dimension d’espace.

Le cas tridimensionnel pose aussi une difficulté de visualisation. Bien que l’on puisse calculer la densité de la mesure harmonique \mathbf{P}_0^h et les vecteurs propres \mathbf{V}_α de l’opérateur de Dirichlet-Neumann, leur analyse visuelle est plus complexe. Nous nous limiterons donc à des illustrations qualitatives en couleurs. La figure 5.25 montre la densité de la mesure

	$g = 1$				$g = 2$
	1	2	3	4	1
ℓ/a	9	11	13	15	3
M	1053	1573	2197	2925	1521

TAB. 5.17 – Différentes discrétisations des deux premières générations de la surface de Von Koch de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$. M est le nombre de points frontières, tandis que le rapport ℓ/a donne la finesse de discrétisation, la longueur du côté du carré minimal ℓ étant égale à $(1/3)^g L$. A partir de ces données, on peut retrouver le paramètre de réseau a .

harmonique pour différentes surfaces de Von Koch, tandis que la figure 5.26 présente un vecteur propre pour la première génération des surfaces concave et convexe.

Comme précédemment, on s'intéresse au spectre géométrique de chaque surface. Afin de comparer les spectres géométriques des différentes surfaces (deux générations des deux surfaces, concave et convexe), on les présente sur la même figure 5.27. On retrouve des constatations similaires à celles émises pour la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$:

- La première génération des surfaces concave et convexe présente uniquement deux modes qui contribuent de façon significative à l'impédance (voir tableaux 5.18 et 5.18). Le mode $\mu_0 = 0$ n'apparaît pas sur les figures en raison de l'échelle logarithmique.
- Pour la deuxième génération de la surface concave, on conserve le pic $\alpha = 1$ de la première génération et on voit aussi deux nouveaux pics séparés par une distance très faible. On peut les fusionner en considérant ces deux pics comme un seul pic effectif. Dans le cadre de cette approximation, on peut constater que la deuxième génération présente trois pics principaux dont les positions sont données dans le tableau 5.18.
- La situation est identique pour la deuxième génération de la surface convexe : deux premiers pics peuvent être fusionnés en un pic effectif unique. Dans cette approximation, la deuxième génération possède trois pics principaux dont les positions sont données dans le tableau 5.18.

De plus, on trouve un certain déplacement des positions des modes correspondant à la surface concave par rapport aux positions des modes correspondant à la surface convexe.

On voit donc que les caractéristiques principales déjà dégagées en deux dimensions se retrouve dans le cas tridimensionnel : nombre réduit de modes contribuant à l'impédance et hiérarchie entre les pics. Comme précédemment, on peut associer les positions des pics contributifs aux longueurs caractéristiques de la frontière. Cependant, cette procédure peut être plus complexe car l'on considère ici une surface. Par exemple, l'échelle caractéristique L_p ne correspond plus au périmètre total (il n'y a plus de périmètre total mais plutôt une aire totale). Le choix de cette échelle n'est plus donc unique. On peut tester différentes expressions comme, par exemple, $S_{tot}^{1/2}$. Nous avons trouvé empiriquement que les pics correspondants sont situés aux mêmes endroits (positions) en prenant pour échelle L_p le périmètre de la section perpendiculaire de la surface de Von Koch par un plan vertical. Pour les surfaces de Von Koch considérées, L_p est donc égale à $(5/3)^g L$, $L = 1$ étant la longueur d'un côté du carré de base (dont l'aire est $S = 1$).

En se fondant sur la hiérarchie des modes principaux, on peut construire le modèle

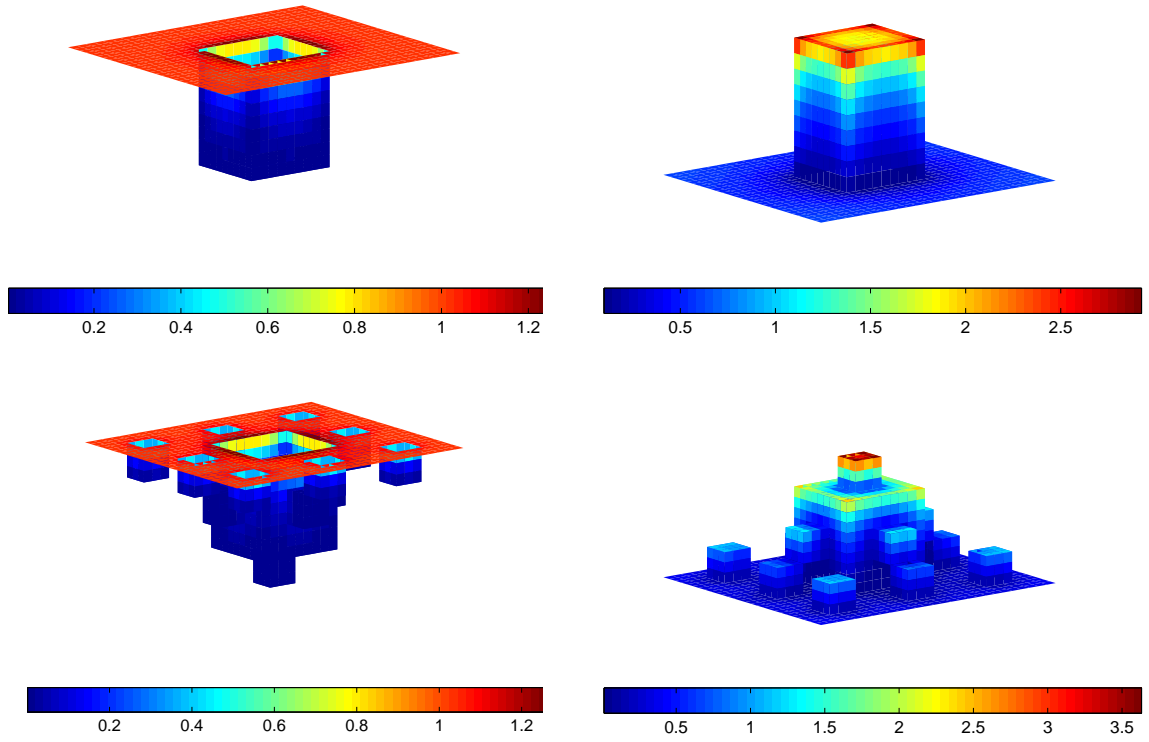


FIG. 5.25 – Carte en couleurs de la distribution de la densité de la mesure harmonique sur deux générations des surfaces de Von Koch concave et convexe. Les particules sont émises d'une source située vers le haut de la figure.

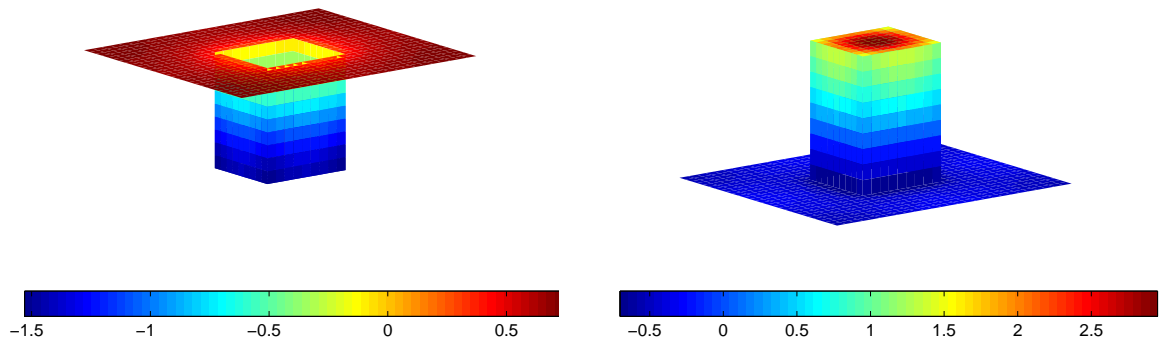


FIG. 5.26 – Deux vecteurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour la première génération des surfaces de Von Koch concave (vecteur \mathbf{V}_1) et convexe (vecteur \mathbf{V}_5).

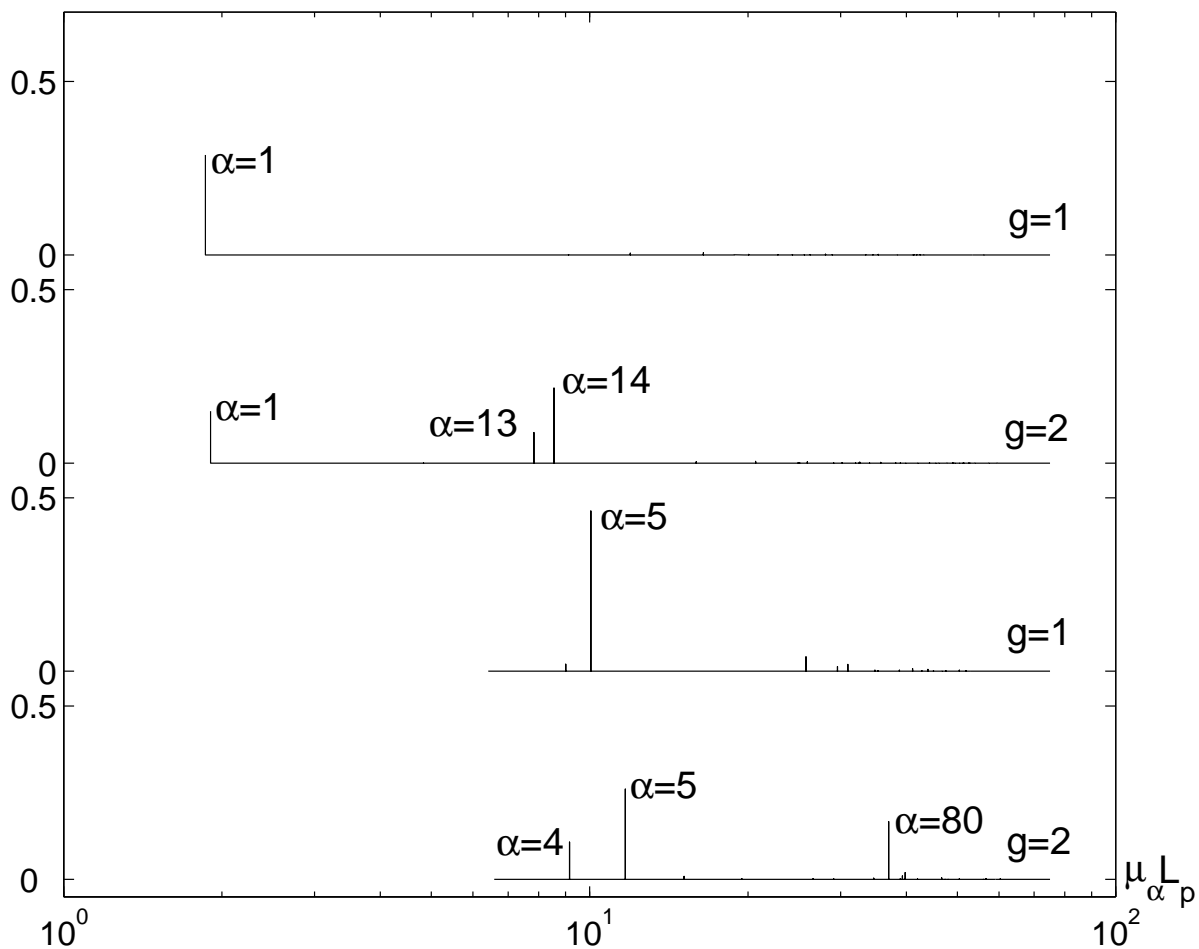


FIG. 5.27 – Spectres géométriques des deux premières générations de la surface de Von Koch concave (en haut) et des deux premières générations de la surface de Von Koch convexe (en bas). Les valeurs propres μ_α sont multipliées par une longueur L_p qui est égale à $5/3$ pour les premières générations et à $25/9$ pour les deuxièmes générations (voir ci-contre).

	g	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	
		$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 13$	$\alpha = 14$
$\mu_\alpha L_p$	1	0	1,8602		
	2	0	1,9024	7,8336	8,5547
$F_\alpha S$	1	0,6923	0,2878		
	2	0,4793	0,1494	0,0882	0,2163

TAB. 5.18 – Modes principaux pour les deux premières générations de la surface de Von Koch concave. La longueur L_p est égale à $(5/3)^g L$.

	g	$k = 0$	$k = 1$		$k = 2$
		$\alpha = 0$	$\alpha = 4$	$\alpha = 5$	$\alpha = 80$
$\mu_\alpha L_p$	1	0		10,0494	
	2	0	9,1572	11,6843	37,0197
$F_\alpha S$	1	0,6923		0,4621	
	2	0,4793	0,1075	0,2601	0,1668

TAB. 5.19 – Modes principaux pour les deux premières générations de la surface de Von Koch convexe. La longueur L_p est égale à $(5/3)^g L$.

	g	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$
$\mu_\alpha L_p$	1	0	1,9	
	2	0	1,9	8,23
$F_\alpha S$	1	0,6923	0,3077	
	2	0,4793	0,2130	0,3077

TAB. 5.20 – Approximation pour les positions et les amplitudes des pics principaux de la surface de Von Koch concave. La longueur L_p vaut $(5/3)^g L$.

analytique de l'impédance spectroscopique. Les données du tableau 5.18 suggère⁵ l'approximation suivante pour les positions et les amplitudes des pics principaux :

$$\mu_k^{(g)} = (13/3)^k (3/5)^g \mu' \quad F_k^{(g)} S = \begin{cases} (9/13)^g & k = 0 \\ (1 - 9/13) (9/13)^{g-k} & k = 1, \dots, g \end{cases}$$

où le paramètre μ' vaut $0,44L^{-1}$. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 5.20. Si on les compare aux valeurs numériques, on trouve un bon accord avec les données du tableau 5.18 pour la frontière concave (surtout si l'on fusionne les modes 13 et 14 en un pic effectif unique $k = 2$ dont la position correspond à la moyenne géométrique entre les positions μ_{13} et μ_{14} (moyenne algébrique en échelle logarithmique), tandis que son amplitude est égale à la somme des amplitudes F_{13} et F_{14}). En revanche, pour la surface convexe, les valeurs des amplitudes des pics (composantes spectrales) sont assez différentes, tandis que leurs positions (valeurs propres) peuvent être obtenues en changeant le paramètre μ' . En bref, le modèle analytique se développe aisément pour la surface concave, tandis que la surface convexe présente certaines difficultés. En tout état de cause, l'étude de deux générations seulement ne permet pas de tirer de conclusions plus générales.

⁵Evidemment, l'analyse des deux premières générations ne suffit pas pour justifier cette approximation. On la présente néanmoins à titre d'illustration. De plus, il n'existe l'objection particulière interdisant d'appliquer ces concepts généraux au cas tridimensionnel.

5.7 Modèle analytique de l'impédance spectroscopique

L'étude numérique précédente de différentes frontières de Von Koch conduit à un résultat important : généralement, lorsque l'on passe d'une génération à l'autre, l'introduction d'une nouvelle irrégularité *simple* se manifeste par l'apparition d'un nouveau pic principal dont la position et l'amplitude peuvent être reliées à la procédure itérative de construction. Il faut souligner que ce résultat concerne plutôt des irrégularités simples (comme un pore carré). Pour des frontières plus complexes (par exemple, la courbe de Von Koch de dimension $D_f = 1,5$), on peut constater l'apparition d'un nombre réduit de nouveaux pics dont l'analyse est plus complexe. Dans cette section, nous nous restreignons à des frontières autosimilaires à irrégularité simple et, plus précisément, aux courbes de Von Koch quadrangulaires (de dimensions $D_f = \ln 5 / \ln 3$ et $D_f = \ln 6 / \ln 4$). Nous montrerons ensuite comment les résultats obtenus peuvent s'étendre à la courbe de Von Koch de dimension $D_f = 1,5$ (dont le spectre géométrique est plus complexe), ainsi qu'à la surface de Von Koch concave de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$. Dans ce dernier cas, il s'agira plutôt d'une illustration de cette méthode car l'étude numérique réalisée pour les deux premières générations ne permet pas de justifier la validité du modèle dans ce cas. On s'attend également à ce que ce même traitement puisse s'appliquer à d'autres fractales autosimilaires comme la courbe de Von Koch triangulaire de dimension $D_f = \ln 4 / \ln 3$.

Au cours des sections précédentes, nous avons vu que les positions et les amplitudes des modes principaux peuvent être obtenues par l'approximation suivante :

$$\mu_k^{(g)} = \begin{cases} \gamma^g \tilde{\gamma}^k \mu' & k = 1, \dots, g \\ 0 & k = 0 \end{cases} \quad F_k^{(g)} L = \begin{cases} (1 - \gamma) + \gamma_{dir} & k = g \\ (1 - \gamma) \gamma^{g-k} & k = 1, \dots, g - 1 \\ \gamma^g & k = 0 \end{cases} \quad (5.10)$$

où les paramètres γ et $\tilde{\gamma}$ sont déterminés par la procédure itérative de construction : γ est l'inverse de la longueur du générateur, $\tilde{\gamma}$ est le nombre de blocs élémentaire du générateur. Par exemple, pour la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$, on a : $\gamma = 3/5$, $\tilde{\gamma} = 5$. Le paramètre $\gamma_{dir} = (L/L_{dir} - 1)$ permet de prendre en compte le comportement asymptotique dans la limite de Dirichlet ($\Lambda \rightarrow 0$). Enfin, la constante μ' peut être considérée comme un paramètre d'ajustement dont la valeur se détermine de manière empirique. En utilisant cette approximation, on obtient l'expression analytique modèle de l'impédance spectroscopique :

$$Z^{(g)}(\Lambda) = \rho \Lambda \sum_{k=0}^g \frac{F_k^{(g)}}{1 + \Lambda \mu_k^{(g)}} \quad (5.11)$$

Bien que l'approximation (5.10) puisse être assez grossière, l'expression modèle (5.11) permet d'approcher l'impédance spectroscopique $Z(\Lambda)$ de manière assez précise. Ainsi, nos simulations numériques ont montré que l'erreur relative maximale de cette approximation est de l'ordre de quelques pourcents pour toute la gamme de valeurs de Λ (voir les sections précédentes). En résumé, l'applicabilité du modèle résulte en premier lieu de la hiérarchie des pics principaux dont les positions correspondent aux échelles caractéristiques de la frontière, et donc, plus profondément, de l'autosimilarité de l'interface.

Une fois vérifié avec soin pour les premières générations, notre modèle peut être maintenant appliqué à des générations plus élevées. Par la suite, nous allons étudier le comportement de l'expression analytique (5.11) en supposant qu'elle s'applique à n'importe quelle génération d'une frontière fractale autosimilaire. Comme ce modèle est basé sur des arguments robustes, on s'attend à ce que l'expression (5.11) fournisse une approximation correcte de l'impédance spectroscopique. Néanmoins, la justification mathématique de cette hypothèse est un problème ouvert.

5.7.1 Deux limites asymptotiques

Tout d'abord, on peut aisément vérifier que notre modèle présente un comportement correct dans deux limites asymptotiques :

- Lorsque Λ tend vers l'infini (limite de Neumann), on trouve : $Z^{(g)}(\Lambda) \simeq \rho\Lambda F_0^{(g)}$ (les autres termes donnent une contribution constante). Comme le coefficient $F_0^{(g)}$ est égal à l'inverse du périmètre totale L_{tot} , on retrouve le comportement attendu.
- Lorsque Λ tend vers 0 (limite de Dirichlet), on obtient :

$$Z^{(g)}(\Lambda) \simeq \rho\Lambda \sum_{k=0}^g F_k^{(g)}$$

En utilisant l'approximation (5.10), on peut réécrire cette somme comme :

$$Z^{(g)}(\Lambda) \simeq \rho\Lambda L^{-1} \left(\gamma^g + (1 - \gamma) \sum_{k=1}^{g-1} \gamma^{g-k} + (1 - \gamma) + \gamma_{dir} \right)$$

Après avoir calculé la somme géométrique, on obtient le comportement connu dans la limite de Dirichlet : $Z^{(g)}(\Lambda) \simeq \rho\Lambda/L_{dir}$. Ce résultat est une conséquence directe de l'introduction du paramètre γ_{dir} représentant l'excès du diamètre L par rapport à la longueur de la zone active de Dirichlet L_{dir} . Si l'on ne connaissait pas cette longueur, on pourrait prendre $\gamma_{dir} = 0$. Dans ce cas, le comportement asymptotique dans la limite de Dirichlet serait : $Z^{(g)}(\Lambda) \simeq \rho\Lambda/L$. Comme la longueur L_{dir} est normalement proche de L , cette erreur n'est pas très importante, mais elle est de l'ordre de quelques dizaines de pourcent (par exemple, 35% pour la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$).

5.7.2 Régime fractal

Dans le régime des valeurs Λ intermédiaires, l'impédance spectroscopique ne varie plus linéairement. Nous allons donc étudier comment l'impédance modèle $Z^{(g)}(\Lambda)$ varie dans ce cas. Clairement, ce comportement doit être déterminé par les termes «intermédiaires» de la somme (5.11), l'indice k étant compris entre 1 et g . Il est donc commode de représenter l'impédance modèle $Z^{(g)}(\Lambda)$ comme :

$$Z^{(g)}(\Lambda) = \frac{\rho\Lambda}{L_{tot}} + \frac{\rho\Lambda}{L} \frac{\gamma_{dir}}{1 + \Lambda\mu'\gamma^g\tilde{\gamma}^g} + \frac{\rho(1 - \gamma)}{L\mu'} \zeta^{(g)}(\lambda) \quad (5.12)$$

où la nouvelle fonction est définie comme :

$$\zeta^{(g)}(\lambda) = \lambda \sum_{k=1}^g \frac{e^{-\alpha k}}{e^{-\alpha' k} + \lambda} \quad (\lambda > 0) \quad (5.13)$$

avec les notations suivantes :

$$\lambda = \Lambda \gamma^g \mu' \quad \alpha = \ln \gamma \tilde{\gamma} \quad \alpha' = \ln \tilde{\gamma} > 0 \quad (5.14)$$

Dans l'expression (5.12), les deux premiers termes ne présentent pas d'intérêt si l'on étudie le régime fractal. En revanche, le comportement de la fonction $\zeta^{(g)}(\lambda)$ joue un rôle central. La forme explicite de cette fonction permet de l'étudier numériquement pour n'importe quelle génération g . De plus, on peut même obtenir son comportement de façon analytique.

Parmi tous les termes de la somme (5.13), on cherche celui dont la contribution est la plus grande pour λ fixé. Si l'on considère le terme $e^{-\alpha k} / (e^{-\alpha' k} + \lambda)$ comme une fonction d'une variable continue k , son maximum est atteint au point k_λ :

$$k_\lambda = -\frac{1}{\alpha'} \ln(\eta \lambda) \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{\alpha}{\alpha' - \alpha}$$

On peut alors réécrire la fonction $\zeta^{(g)}(\lambda)$ comme :

$$\zeta^{(g)}(\lambda) = \lambda \sum_{k=1}^g \frac{e^{-\alpha k_\lambda} e^{-\alpha(k-k_\lambda)}}{e^{-\alpha' k_\lambda} e^{-\alpha'(k-k_\lambda)} + \lambda} = \lambda^{\alpha/\alpha'} \eta^{\alpha/\alpha'} \sum_{k=1}^g \frac{e^{-\alpha(k-k_\lambda)}}{\eta e^{-\alpha'(k-k_\lambda)} + 1}$$

On peut maintenant considérer les différentes possibilités vis-à-vis de la grandeur de la quantité $\eta e^{-\alpha'(k-k_\lambda)}$ au dénominateur :

1. Supposons que $\eta e^{-\alpha'(k-k_\lambda)} \ll 1$ pour tout $k \in \{1, \dots, g\}$. Comme α' est positif, il suffit de satisfaire cette inégalité forte pour $k = 1$, ce qui donne la condition : $\lambda \gg e^{-\alpha'}$. La substitution des notations (5.14) conduit à une condition pour la longueur Λ :

$$\Lambda \gg \Lambda_{max} = \frac{L_{tot}}{L \tilde{\gamma} \mu'}$$

Dans ce cas, on a :

$$\zeta^{(g)}(\lambda) \approx \lambda^{\alpha/\alpha'} \eta^{\alpha/\alpha'} \sum_{k=1}^g e^{-\alpha(k-k_\lambda)} = \frac{1 - e^{-\alpha g}}{\eta(e^\alpha - 1)}$$

Nous avons donc obtenu une correction constante pour la limite de Neumann.

2. Supposons que $\eta e^{-\alpha'(k-k_\lambda)} \gg 1$ pour tout $k \in \{1, \dots, g\}$. De nouveau, il suffit de satisfaire cette inégalité forte pour $k = g$, ce qui donne la condition $\lambda \ll e^{-\alpha' g}$, d'où l'on tire la condition pour la longueur Λ :

$$\Lambda \ll \Lambda_{min} = \frac{L_{tot}}{L \tilde{\gamma}^g \mu'}$$

Dans ce cas, on a :

$$\zeta^{(g)}(\lambda) \approx \lambda^{\alpha/\alpha'} \eta^{\alpha/\alpha'-1} \sum_{k=1}^g e^{-(\alpha-\alpha')(k-k_\lambda)} = \lambda \frac{e^{(\alpha'-\alpha)g} - 1}{1 - e^{\alpha-\alpha'}}$$

Nous avons obtenu un terme dont la variation est linéaire dans la limite de Dirichlet. Si l'on considère l'expression complète (5.12), ce terme est compensé par deux autres termes (voir le comportement asymptotique).

3. Le cas intermédiaire

$$\Lambda_{min} \ll \Lambda \ll \Lambda_{max}$$

représente le régime fractal lorsque les termes principaux de la somme (5.13) sont de l'ordre $\lambda^{\alpha/\alpha'}$. On a donc :

$$\zeta^{(g)}(\lambda) \sim \lambda^{\alpha/\alpha'}$$

Comme le comportement de l'impédance spectroscopique dans cette région est dominé par cette fonction, on obtient donc :

$$Z^{(g)}(\Lambda) \sim \Lambda^\beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\ln \gamma \tilde{\gamma}}{\ln \tilde{\gamma}} \quad (5.15)$$

En se souvenant que γ est l'inverse de la longueur totale du générateur et $\tilde{\gamma}$ le nombre de ses blocs élémentaires, il est facile de voir que le dernier rapport est égal à l'inverse de la dimension fractale. On en conclut que :

$$Z^{(g)}(\Lambda) \sim \Lambda^\beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{D_f} \quad (5.16)$$

4. Les régions de transitions («cross-over») pour $\Lambda \sim \Lambda_{min}$ et $\Lambda \sim \Lambda_{max}$ présentent un comportement plus complexe.

Nous avons trouvé que, pour une région intermédiaire de valeurs de Λ , notre modèle analytique de l'impédance spectroscopique fait apparaître un comportement de déphasage constant. De plus, l'exposant β y est égal à l'inverse de la dimension fractale, conformément⁶ à certaines prédictions théoriques présentées au chapitre 1. La différence essentielle par rapport aux approches précédentes tient à ce que nous avons obtenu une expression analytique de l'impédance, ce qui permet de l'étudier de manière plus approfondie, en incluant notamment les transitions entre le régime fractal et deux autres régimes classiques (de Dirichlet et de Neumann), ou encore l'établissement du régime fractal avec l'augmentation de l'ordre de génération.

En résumé, nous avons élaboré un modèle théorique qui permet de représenter l'impédance spectroscopique sous une forme analytique pour n'importe quelle génération d'une frontière de Von Koch. Cette impédance modèle présente le comportement attendu dans les deux limites asymptotiques (Dirichlet et Neumann), ainsi que dans le régime fractal, avec un exposant β prédit par certaines approches théoriques. Les simulations numériques ont démontré que, pour les premières générations, cette représentation analytique approchait avec une bonne précision la valeur réelle de l'impédance.

⁶Dans la sous-section 5.7.4, nous reviendrons sur la relation entre l'exposant β et la dimension fractale, en particulier, nous discuterons d'origines possibles d'un manque apparent de l'exposant de corrélation de la mesure harmonique).

Courbe de Von Koch de dimension $D_f = 1,5$

L'expression modèle (5.11) doit être légèrement modifiée si l'on veut appliquer le traitement précédent à la courbe de Von Koch de dimension $D_f = 1,5$. Rappelons que l'irrégularité complexe du générateur de cette courbe conduit à l'apparition de deux séries de pics principaux. Pour chaque série, on peut utiliser l'approximation (5.10) pour les positions et les amplitudes des pics (voir section 5.5). Par conséquent, il suffit de considérer l'expression modèle (5.11) pour chacune des séries de pics prises séparément. Evidemment, la contribution du mode $k = 0$, ainsi que le terme correctif pour la limite de Dirichlet, ne doivent être pris en compte qu'une seule fois. On vérifie aisément que l'impédance modèle présente le comportement attendu dans les deux limites asymptotiques (celles de Neumann et de Dirichlet). Ensuite, lorsque l'on étudie le régime fractal, chaque série de pics fait apparaître un comportement fractal avec le même exposant $\beta = 1/D_f$, car les paramètres $\gamma = 1/2$ et $\tilde{\gamma} = 8$ sont les mêmes pour les deux séries de pics. En définitive, on retrouve que l'impédance $Z(\Lambda)$ présente encore le comportement fractal (5.16).

La conclusion que l'on en tire est la suivante : bien que le spectre géométrique de la courbe de Von Koch de dimension $D_f = 1,5$ soit plus complexe, le modèle analytique de l'impédance spectroscopique reste valable car l'on peut séparer les pics principaux en deux séries indépendantes caractérisées par les mêmes paramètres γ et $\tilde{\gamma}$. Plus généralement, si l'on suppose que le spectre géométrique d'une frontière autosimilaire quelconque peut être séparé en séries de pics principaux caractérisées par les mêmes paramètres γ et $\tilde{\gamma}$, l'application de notre modèle aboutit au comportement fractal de l'impédance avec un exposant β déterminé par (5.15). Notons que l'analyse particulière de chaque série, ainsi que le développement d'une approximation explicite peuvent néanmoins être très complexes.

Surface de Von Koch concave de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$

L'utilisation formelle de l'expression (5.15) dans le cas tridimensionnel conduisait à une conclusion $\beta = 1/D_f$ fautive. Pour corriger cette erreur, il faut se souvenir que le coefficient $\tilde{\gamma}$ est introduit comme un facteur d'échelle entre deux pics successifs. Dans le cas bidimensionnel, ce facteur est égal au nombre de blocs du générateur (par exemple, $\tilde{\gamma} = 5$ pour la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$). Mais ce n'est plus vrai pour une surface de Von Koch : le facteur $\tilde{\gamma}$ est proche de 4 au lieu d'être égal à 13 (voir section 5.6). Si m est le nombre de facettes du générateur ($m = 13$) et n le facteur d'échelle ($n = 3$), leur rapport $\tilde{\gamma} = 13/3$, étant proche de 4, permet d'obtenir l'exposant β égal à 0,7492 conformément à l'expression théorique (voir chapitre 1) :

$$\beta = \frac{1}{D_f - 1} \quad (5.17)$$

On peut en conclure que le modèle analytique s'étend à la surface de Von Koch concave en modifiant l'interprétation du paramètre $\tilde{\gamma}$.

5.7.3 Impédance des générations élevées

Nous avons démontré rigoureusement que le modèle analytique de l'impédance spectroscopique présente le comportement de déphasage constant dans le régime fractal. De

plus, l'utilisation de ce modèle permet d'étudier numériquement l'impédance pour n'importe quelle génération. On va s'intéresser maintenant à deux aspects particuliers : les régions de transition («cross-overs») et l'établissement du régime fractal. La figure 5.28a montre l'impédance spectroscopique pour certaines générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$. On voit clairement apparaître un régime non linéaire même pour la troisième génération. Cependant, il faut bien distinguer régime *non linéaire* (quand l'impédance spectroscopique ne varie pas linéairement avec Λ) et régime *fractal* (quand l'impédance spectroscopique varie avec Λ suivant une loi de puissance). Pour analyser cette différence dans le détail, on considère la dérivée logarithmique de l'impédance spectroscopique :

$$\beta(\Lambda) = \frac{\partial \ln Z(\Lambda)}{\partial \ln \Lambda}$$

Si l'impédance suit une loi de puissance, cette fonction est indépendante de Λ et égale à l'exposant β . Dans le cas général, on peut appeler cette fonction *l'exposant local*. On s'attend à ce que l'exposant local tende vers 1 dans les deux limites asymptotiques (lorsque $\Lambda \rightarrow 0$ et $\Lambda \rightarrow \infty$), car l'impédance présente un comportement linéaire dans ces deux régimes. Le fait que l'exposant local diffère de 1 pour une certaine région de Λ correspond au régime non linéaire. Un régime fractal doit quant à lui correspondre à un plateau où $\beta(\Lambda) = \beta$. La figure 5.28b montre que les premières générations ne font apparaître que le régime non linéaire. Pour la courbe de Von Koch considérée, ce n'est qu'à partir de la septième génération que l'on peut distinguer un réel plateau où $\beta(\Lambda)$ est constant. Lorsque l'on augmente encore l'ordre de génération, ce plateau s'élargit de plus en plus, pour un exposant constant β correspondant à celui donné par la relation (5.16).

On peut en conclure que le régime fractal ne se manifeste que pour des générations d'ordre suffisamment élevé. En d'autres termes, le régime fractal doit être bien *établi* pour que l'on puisse déterminer la valeur correcte de l'exposant β à partir de $\beta(\Lambda)$ (ou d'autres exposants, voir le chapitre 6). Notons que la plupart des simulations numériques que l'on trouve dans la littérature ne sont réalisées que pour les premières générations. Par conséquent, les valeurs des exposants obtenues doivent être considérées avec beaucoup de circonspection.

Le modèle analytique permet aussi d'étudier les régions de transition. On peut formuler la remarque suivante : les points caractéristiques de transitions Λ_{min} et Λ_{max} obtenus précédemment donnent des limites qualitatives du régime fractal. En effet, il est facile de voir que Λ_{min} est proche de la longueur ℓ du plus petit segment de la frontière (valeur de coupure inférieure), tandis que Λ_{max} correspond au périmètre total L_{tot} de la frontière. Si l'on calcule ces quantités pour la génération $g = 10$, on obtient : $\Lambda_{min} \simeq 2,8 \cdot 10^{-5} L$ et $\Lambda_{max} \simeq 55 L$ ce qui correspond qualitativement au plateau sur la figure 5.28b. On peut aussi dire que les régions de transition sont relativement larges.

5.7.4 Exposant de corrélation de la mesure harmonique

Arrivé à ce point, on doit se poser la question suivante : pourquoi notre modèle donne-t-il l'exposant β sous la forme simplifiée (5.16) au lieu de l'expression (4.35) proposée par Halsey et Leibig et retrouvée dans la section 4.6 ? La réponse complète à cette question importante est difficile, car elle nécessite une étude approfondie des générations d'ordre plus élevé. Pour l'instant, on ne dispose pas des outils numériques permettant de réaliser cette étude. On se restreindra donc à supposer que cette différence peut être liée à la

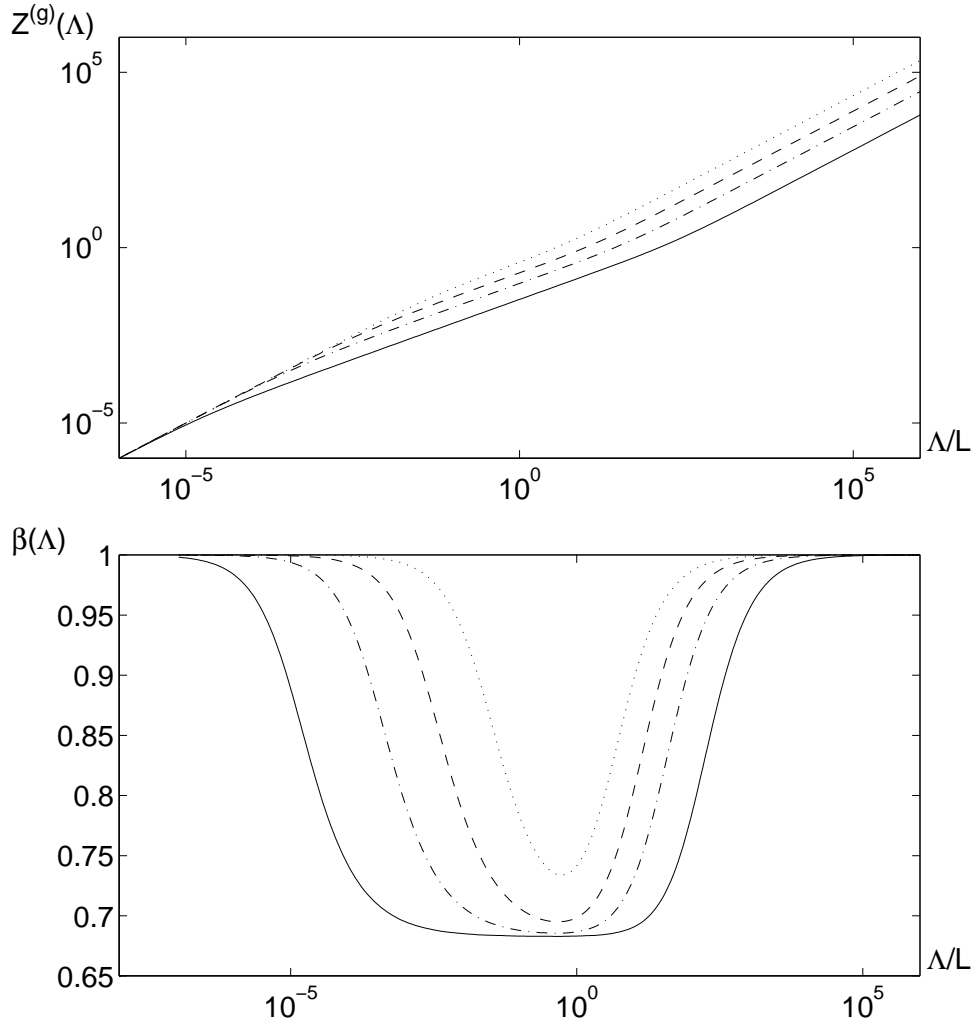


FIG. 5.28 – Impédance modèle pour les différentes générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$: en haut, l'impédance spectroscopique modèle $Z^{(g)}(\Lambda)$ à l'échelle logarithmique pour les générations $g = 3$ (pointillé), $g = 5$ (tirets), $g = 7$ (demi-tirets), $g = 10$ (trait plein) ; en bas, l'exposant local $\beta(\Lambda)$. Le calcul est fait en utilisant les résultats numériques de la section 5.3. En particulier, on a pris $\mu' = (3/5)L^{-1}$ et $\gamma_{dir} = 0$.

présence des modes secondaires dont le nombre et la contribution accroissent lorsque l'on passe aux générations plus élevées. Bien que ces pics secondaires soient toujours regroupés autour de chaque pic principal, la position et l'amplitude de chaque pic effectif peuvent être différentes de celles données par notre modèle analytique.

Notons qu'une distinction quantitative entre la forme simplifiée (5.16) et l'expression (4.35) est difficile, car l'exposant de corrélation $\tau(2)$ est assez proche de 1 (pour une courbe dans le plan). De plus, si l'on se rappelle leur comparaison dans la section 4.6, on voit que cette différence est assez subtile même du point de vue théorique. Nous reviendrons sur cette discussion au chapitre 6, où d'autres arguments seront proposés. On peut toutefois dire, en résumé, que l'on a obtenu un modèle analytique dont le comportement est qualitativement correct.

A titre de perspective et en raison de l'importance du cas tridimensionnel pour les géométries réelles, on peut imaginer mener une étude plus détaillée afin de répondre à ces questions. Plus précisément, l'analyse théorique du spectre de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour différentes frontières devrait justifier l'expression modèle pour les positions et les amplitudes des pics principaux. Des simulations numériques pour des générations d'ordre plus élevé pourraient ainsi faire apparaître les relations plus claires entre le spectre géométrique $\{\mu_\alpha, F_\alpha\}$ et la géométrie particulière de la frontière.

5.8 Conclusion

La justification du passage à la limite continue a permis d'utiliser la méthode des éléments frontières développée au chapitre 2 pour déterminer les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, en l'approchant par l'opérateur d'auto-transport brownien. Cette technique de calcul a été employée pour déterminer ses propriétés pour des frontières irrégulières.

L'étude des propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, ainsi que ses conséquences sur l'impédance, a débuté en examinant des irrégularités simples (pore carré). Nous avons montré que cette irrégularité n'introduit qu'un seul nouveau mode dont la contribution est significative (le mode $\alpha = 0$ est toujours présent). Par conséquent, l'impédance du pore carré peut être approchée en ne considérant que ces deux modes principaux. De plus, leurs positions, μ_0 et μ_1 , correspondent aux inverses des échelles caractéristiques de la frontière. Plus précisément, μ_0^{-1} est proportionnel à la distance entre la frontière et la source, tandis que μ_1^{-1} correspond à la taille du pore carré.

Cette approche a été ensuite développée au cours de notre étude numérique des premières générations des frontières de Von Koch autosimilaires. Nous avons commencé par la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ que nous avons analysée de façon exhaustive. Pour quatre générations de cette courbe, on a déterminé le spectre de l'opérateur de Dirichlet-Neumann (valeurs propres μ_α et vecteurs propres \mathbf{V}_α), la densité de la mesure harmonique \mathbf{P}_0^h , les composantes spectrales F_α et l'impédance effective $Z(\Lambda)$ (égale à l'impédance spectroscopique lorsque la source se trouve à l'infini). Parmi les résultats obtenus, on peut mentionner l'effet de localisation du spectre et l'effet de réduction des modes propres. En effet, nous avons vu que le spectre géométrique d'une préfractale de génération g donnée présente $g + 1$ modes principaux. Regroupés autour de chaque mode principal, les modes secondaires peuvent être *fusionnés* en un seul pic effectif, c'est-à-dire que leur contribution peut être pris en compte par une modification de

l'amplitude du pic principal. L'effet de réduction des modes propres joue un rôle primordial pour notre étude du transport laplacien. Deux «mécanismes» sont responsables de cet effet : les symétries intrinsèques de la frontière (par exemple, la symétrie par réflexion autour d'une droite verticale) et le caractère oscillatoire des vecteurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. L'étude des courbes de Von Koch aléatoires montre que l'effet de réduction des modes perdure même pour ces frontières encore plus irrégulières.

Nous avons ensuite étudié deux autres courbes de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 6 / \ln 4$ et $D_f = 1,5$. Pour la première courbe, l'analyse a été pratiquement identique. En revanche, la deuxième courbe de Von Koch présente un spectre géométrique plus complexe. En particulier, une génération donnée g possède environ $(2g + 1)$ modes principaux qui peuvent être divisés en deux séries de pics. Cette différence est liée au fait que le générateur de cette courbe de Von Koch contient à la fois un pore carré et une «bosse» carrée. Par conséquent, la construction itérative de la frontière crée des irrégularités à la fois vers l'intérieur et l'extérieur du domaine, et conduit à l'apparition de plusieurs échelles caractéristiques.

Enfin, nous avons considéré deux surfaces de Von Koch cubiques de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$. L'étude actuelle concerne les deux premières générations de cette surface (concave et convexe), ce qui est insuffisant pour en tirer des conclusions précises. On ne considère donc l'analyse correspondante que comme préliminaire et illustrative. Néanmoins, la conclusion générale reste valable pour le cas tridimensionnel : seul un nombre réduit de modes propres contribuent à l'impédance.

De manière générale (dans le plan \mathbb{R}^2 et dans l'espace \mathbb{R}^3), la présence d'échelles géométriques bien déterminées conduit à une hiérarchie de modes propres contributifs : leurs positions (valeurs propres μ_α) correspondent aux échelles caractéristiques de la frontière. Ce résultat permet d'utiliser certains arguments d'échelle pour évaluer les positions et les amplitudes des pics principaux. En se fondant sur cette approximation, nous avons développé un modèle analytique de l'impédance spectroscopique. Sa précision a été vérifiée numériquement pour les premières générations des frontières autosimilaires considérées par comparaison avec le calcul complet (par la méthode des éléments frontières). L'application de ce modèle à des générations d'ordre plus élevé permet de retrouver le comportement de déphasage constant de l'impédance dans un régime fractal, où l'exposant β est lié à la dimension fractale de la frontière par une relation simplifiée (5.16) qui ne tient pas compte de l'exposant de corrélation de la mesure harmonique. On dispose donc d'un modèle analytique de l'impédance spectroscopique qui reproduit les comportements attendus dans les deux régimes (Dirichlet et Neumann), ainsi que le comportement simplifié postulé pour le régime fractal. En utilisant ce modèle, on peut également étudier l'établissement du régime fractal lorsque l'on augmente l'ordre de génération. En particulier, on trouve un plateau bien marqué correspondant à ce régime à partir de la septième génération de la courbe de Von Koch quadrangulaire ($D_f = \ln 5 / \ln 3$). Ce résultat montre qu'une étude numérique *directe* des premières générations ne permet pas de retrouver le comportement de déphasage constant. Notons que, à notre connaissance, il s'agit là du premier modèle basé sur une analyse mathématique approfondie du problème de transport laplacien (les autres modèles ont été développés empiriquement, en se fondant sur une interprétation physique comme, par exemple, le modèle de circuits équivalents simplifiés de Keddam et Takenouti).

En conclusion, nous avons développé une description continue cohérente des phénomènes de transport laplacien où l'effet de la géométrie irrégulière est explicité par le biais

des propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. L'utilisation de cette description dans le cas des frontières irrégulières autosimilaires conduit à un modèle théorique dans lequel l'impédance spectroscopique est représentée sous une forme analytique pour n'importe quelle génération de la frontière.

Chapitre 6

La mesure harmonique et la mesure harmonique étalée

Au chapitre 4, nous avons examiné comment la géométrie de l'interface influe sur les propriétés du transport laplacien, à l'aide des valeurs propres μ_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann et des composantes spectrales F_α de la densité de la mesure harmonique \mathbf{P}_0^h dans la base des vecteurs propres \mathbf{V}_α . La mesure harmonique, permettant de quantifier *l'accessibilité* d'une surface au mouvement brownien, s'introduit pour décrire plusieurs problèmes mathématiques et physiques [46, 94, 95, 97, 119, 120]. En particulier, la densité de la mesure harmonique détermine la distribution des charges sur une surface métallique soumise à un potentiel électrique [76], la distribution des courants d'arrivée sur une membrane, la dynamique dans des croissances hors d'équilibre (comme dans le cas du DLA [146] ou pour la croissance dendritique [73]). Lorsqu'on la considère sur une fractale *régulière* (par exemple, fractales autosimilaires), la mesure harmonique possède des propriétés *multifractales*, c'est-à-dire que ses moments varient avec des exposants différents lors de changements d'échelle (voir ci-dessous). De nombreuses études théoriques et numériques ont été consacrées aux propriétés de cette mesure [15, 16, 44, 56, 68, 91, 92, 97].

La mesure harmonique est associée au mouvement brownien simple. En étudiant le passage à la limite continue au chapitre 3, nous avons introduit un autre processus stochastique dit *mouvement brownien partiellement réfléchi*. Lors de ce chapitre, nous allons étudier les propriétés d'une autre mesure associée à ce processus, dite *mesure harmonique étalée*.

6.1 Comportement multifractal

Rappelons tout d'abord la définition de la mesure harmonique introduite au chapitre 3 : pour un domaine $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, on considère un mouvement brownien W_t issu d'un point $x_0 \in \Omega$; ce processus stochastique induit la mesure harmonique, c'est-à-dire que pour chaque ensemble A dans la σ -algèbre borélienne $\mathcal{B}(\partial\Omega)$, sa mesure harmonique est définie comme :

$$\omega\{A\} = \mathbb{P}\{ W_{\mathbb{T}} \in A \} , \quad \mathbb{T} = \inf\{ t > 0 : W_t \in \partial\Omega \}$$

(voir chapitre 3 pour les détails). La mesure harmonique représente donc l'accessibilité des différentes parties de la frontière pour le mouvement brownien. Bien que cette mesure

caractérise la frontière $\partial\Omega$, elle dépend du domaine entier Ω et du point de départ x_0 . Afin de s'abstraire de cette dépendance, on peut considérer le complément d'un domaine borné et un mouvement brownien partant de l'infini¹.

Les propriétés multifractales reflètent la variation complexe de la mesure harmonique aux différentes échelles. Afin de les étudier, nous introduisons un recouvrement de la frontière $\partial\Omega$ par un nombre fini d'ensembles compacts disjoints $\{\Gamma_k^{(\delta)}\}$ de diamètre δ (par exemple, des disques, sphères, carrés, cubes). L'intersection $\partial\Omega \cap \Gamma_k^{(\delta)}$ peut être appelée *k-ième élément frontière*. A l'échelle δ , la mesure harmonique ω peut être représentée par les probabilités $p_{k,\delta}$ que le mouvement brownien atteigne pour la première fois la frontière $\partial\Omega$ sur le *k-ième élément* :

$$p_{k,\delta} = \omega\{\partial\Omega \cap \Gamma_k^{(\delta)}\} \quad (6.1)$$

Pour plus de simplicité, nous considérons un recouvrement tel que toutes les probabilités $p_{k,\delta}$ soient strictement positives. La condition de normalisation de la mesure harmonique, $\omega\{\partial\Omega\} = 1$, implique, pour n'importe quelle échelle δ :

$$\sum_k p_{k,\delta} = 1 \quad (6.2)$$

Les nombres $p_{k,\delta}$ représentent donc la distribution de probabilités de premier contact qui peut être caractérisée par des moments :

$$\zeta(q,\delta) = \sum_k (p_{k,\delta})^q \quad (q \in \mathbb{R}) \quad (6.3)$$

En faisant varier l'échelle δ , on peut étudier le comportement de ces moments. Pour une mesure harmonique définie sur une fractale régulière, on trouve que les moments $\zeta(q,\delta)$ obéissent à une loi de puissance lorsque δ tend vers 0 :

$$\zeta(q,\delta) \sim \delta^{\tau(q)} \quad (6.4)$$

où les $\tau(q)$ sont appelés *exposants multifractals*. Ces exposants caractérisent les propriétés d'échelle de la mesure harmonique. On introduit également les *dimensions multifractales* :

$$D_q = \frac{\tau(q)}{q-1} \quad (6.5)$$

Si la frontière est lisse (par exemple, deux fois différentiables), toutes les dimensions multifractales sont égales à la dimension de cette frontière : $D_q = d - 1$. Par contre, la mesure harmonique sur une frontière fractale présente un comportement *multifractal* caractérisé par des dimensions D_q différentes. Notons que l'irrégularité de la frontière n'est pas suffisante pour que l'on observe un comportement multifractal. Par exemple, les dimensions multifractales de la mesure de Hausdorff définie sur une fractale (voir annexe A.4) sont aussi identiques : $D_q = D_f$, où D_f est la dimension fractale de la frontière. En revanche, la mesure harmonique n'est pas la seule mesure présentant un comportement multifractal.

¹Dans ce cas, il faut faire attention à la dimension d de l'espace : si $d = 2$, le mouvement brownien est récurrent, tandis que pour $d > 2$ il est transitoire. Notons que cette différence ne joue aucun rôle dans notre étude (voir ci-dessous).

L'expression générale (6.5) pour les dimensions multifractales ne s'applique plus si l'on cherche la *dimension d'information* D_1 , pour $q = 1$. En effet, la condition de normalisation (6.2) implique que le premier moment $\zeta(1, \delta)$ est toujours égal à 1, et que donc $\tau(1) = 0$. Néanmoins, la dimension d'information peut être obtenue à partir de l'expression (6.5) si l'on en prend la limite lorsque q tend vers 1 :

$$D_1 = \lim_{q \rightarrow 1} \frac{\tau(q)}{q - 1}$$

6.2 Développement logarithmique

La connaissance des moments $\zeta(q, \delta)$ de la distribution $\{p_{k, \delta}\}$ à l'échelle δ permet de définir les *exposants multifractals locaux* $\tau(q, \delta)$ comme :

$$\tau(q, \delta) = \frac{\ln \zeta(q, \delta)}{\ln \delta} \quad (6.6)$$

Lorsque l'échelle δ décroît vers 0, les exposants multifractals locaux $\tau(q, \delta)$ tendent vers les exposants multifractals $\tau(q)$ de la mesure harmonique :

$$\tau(q) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \tau(q, \delta)$$

Afin d'opérer la limite $\delta \rightarrow 0$, il faut calculer les moments $\zeta(q, \delta)$ pour n'importe quelle valeur positive de δ , tout en tenant compte du fait que les échelles δ doivent excéder la longueur minimale ℓ de la génération pour laquelle le calcul se fait. En effet, si l'on prend naïvement la limite $\delta \rightarrow 0$ pour une préfractale (génération finie), les valeurs obtenues de $\tau(q, \delta)$ tendent vers les exposants multifractals triviaux de la mesure harmonique sur un segment linéaire : $\tau_0(q) = q - 1$, un résultat sans intérêt. Par conséquent, il faut se limiter aux échelles δ comprises entre la longueur minimale ℓ et le diamètre $L = 1$. Autrement dit, il faut effectuer la limite $\delta \rightarrow 0$ en accroissant l'ordre de générations afin de garder l'inégalité $\delta \geq \ell$. Or, en pratique, seules les premières générations sont accessibles par simulations numériques. Il faut donc trouver un moyen de «récupérer» l'information que l'on peut obtenir à partir des premières générations afin d'en déduire les valeurs des exposants multifractals $\tau(q)$ de la mesure harmonique de la vraie fractale mathématique.

Notons que cette difficulté apparaît de manière récurrente en analyse multifractale numérique. En effet, on observe typiquement une convergence lente des exposants multifractals locaux $\tau(q, \delta)$ vers leurs valeurs limites, ce qui interdit de considérer les exposants locaux, obtenus par simulations numériques sur les premières générations d'une fractale, comme de bonnes approximations des exposants multifractals $\tau(q)$ de la mesure harmonique de la vraie fractale mathématique (génération infinie).

Afin de résoudre ce problème, nous proposons une méthode d'extrapolation des exposants multifractals locaux. Considérons d'abord une frontière lisse dans l'espace d -dimensionnel, dont la mesure harmonique définie sur cette frontière est caractérisée par sa densité $\omega(s)$. Si l'échelle δ est suffisamment petite, la probabilité $p_{k, \delta}$ peut être écrite $p_{k, \delta} = \delta^{d-1} \omega(s_k)$, où δ^{d-1} représente l'aire d'un voisinage élémentaire de taille δ (élément frontière k) situé près d'un point frontière s_k . Les moments $\zeta(q, \delta)$ de cette distribution

sont :

$$\zeta(q, \delta) = \sum_k (p_{k, \delta})^q = \delta^{(d-1)(q-1)} \sum_k \omega^q(s_k) \delta^{d-1}$$

La dernière somme peut être réécrite comme une intégrale de Riemann sur toute la frontière $\partial\Omega$:

$$\zeta(q, \delta) = \delta^{(d-1)(q-1)} \left(\int_{\partial\Omega} \omega^q(s) ds + O(\delta) \right)$$

où le terme de correction $O(\delta)$ est au moins d'ordre δ . Par conséquent, les exposants multifractals locaux pour une surface lisse peuvent s'écrire :

$$\tau(q, \delta) = (d-1)(q-1) + \frac{\ln \int_{\partial\Omega} \omega^q(s) ds}{\ln \delta} + O\left(\frac{\delta}{\ln \delta}\right) \quad (6.7)$$

Le premier terme peut être facilement identifié aux exposants multifractals $\tau(q)$ de la mesure harmonique sur une surface lisse de dimension $d-1$: $\tau(q) = (d-1)(q-1)$. Le deuxième terme est responsable de la lente décroissance des exposants multifractals locaux $\tau(q, \delta)$ vers leurs valeurs limites $\tau(q)$. Enfin, le troisième terme intègre des corrections supplémentaires.

Sur une vraie fractale mathématique, on ne peut pas associer à la mesure harmonique une densité, ce qui rend caduque l'analyse précédente. Cependant, l'expression (6.7) peut être utile même dans ce cas. En effet, on émet l'hypothèse que les exposants multifractals locaux $\tau(q, \delta)$ peuvent se développer sous la forme :

$$\tau(q, \delta) = \tau(q) + \frac{\tau_{log}(q)}{\ln \delta} + O\left(\frac{\delta^\eta}{\ln \delta}\right) \quad (6.8)$$

où le premier terme est l'exposant multifractal de la mesure harmonique, le deuxième terme est un terme de correction décroissant logarithmiquement avec δ , et le troisième terme décroît rapidement avec l'échelle δ (avec une certaine puissance η qui peut dépendre de q). Si l'on considère une préfractale de génération finie g (par exemple, de la courbe de Von Koch), l'échelle minimale δ est de l'ordre de la plus petite longueur ℓ (par exemple, $\ell = (1/3)^g$ pour la courbe de Von Koch quadrangulaire, voir ci-dessous). On obtient donc que le troisième terme dans l'expression (6.8) décroît *exponentiellement* lorsque l'on augmente l'ordre de génération g . Notons que le coefficient $\tau_{log}(q)$ peut être associé au logarithme du moment d'ordre q de la mesure harmonique sur une vraie fractale mathématique.

Du point de vue pratique, ce résultat est très important. En utilisant le développement (6.8) sans terme de correction, il suffit de calculer seulement deux valeurs de l'exposant multifractal local, $\tau(q, \delta)$ et $\tau(q, \delta')$, pour que l'on puisse trouver sa valeur limite $\tau(q)$ (l'exposant multifractal) : premièrement, on déduit la valeur du coefficient $\tau_{log}(q)$ par :

$$\tau_{log}(q) \simeq \frac{\tau(q, \delta) - \tau(q, \delta')}{1/\ln \delta - 1/\ln \delta'}$$

deuxièmement, on obtient la valeur limite $\tau(q)$:

$$\tau(q) \simeq \tau(q, \delta) - \frac{\tau_{log}(q)}{\ln \delta}$$

En conclusion, l'utilisation du développement (6.8) des exposants multifractals locaux permet de calculer les exposants multifractals de la mesure harmonique sur une vraie fractale (génération infinie) en n'effectuant des calculs que sur des préfractales limitées en nombre de générations. Comme le terme de correction décroît exponentiellement avec l'ordre de génération g , la précision des résultats obtenus par cette approche est remarquable.

Une analyse similaire peut s'appliquer au cas particulier de la dimension d'information locale $D_{1,\delta}$ associée à l'entropie $\zeta_{ent}(\delta)$ à l'échelle δ :

$$D_{1,\delta} = \lim_{q \rightarrow 1} \frac{\tau(q,\delta)}{q-1} = \frac{\zeta_{ent}(\delta)}{\ln 1/\delta} \quad \zeta_{ent}(\delta) = - \sum_k p_{k,\delta} \ln p_{k,\delta}$$

Comme précédemment, pour une frontière lisse, on trouve que la dimension d'information locale peut s'écrire :

$$D_{1,\delta} = (d-1) + \frac{\int_{\partial\Omega} \omega(s) \ln \omega(s) ds}{\ln \delta} + O\left(\frac{\delta}{\ln \delta}\right)$$

où l'on peut facilement identifier la dimension d'information $D_1 = d-1$ de la mesure harmonique sur une frontière lisse de dimension $d-1$. En supposant que cette expression reste vraie pour les fractales régulières, on obtient le développement correspondant :

$$D_{1,\delta} = D_1 - \frac{\zeta_{ent}}{\ln \delta} + O\left(\frac{\delta^\eta}{\ln \delta}\right) \quad (6.9)$$

De manière analogue, ce développement permet de calculer la valeur limite D_1 avec une bonne précision en n'utilisant que des préfractales de génération finie. Le coefficient ζ_{ent} peut être associé à l'entropie de la mesure harmonique sur une vraie fractale mathématique.

Notons que cette approche ne se restreint pas à la mesure harmonique, et que l'on peut très bien essayer de l'utiliser pour l'analyse multifractale d'autres mesures.

Cette approche très avantageuse sur le plan numérique nécessite un début de justification mathématique. Plus précisément, il faut démontrer l'absence d'autre termes logarithmiques (par exemple, $(\ln \delta)^{-\alpha}$ ou $1/\ln |\ln \delta|$). De plus, même si le développement (6.8) était justifié, son utilisation n'en serait pas moins délicate dans certains cas. Ainsi, si la puissance α dans le terme de correction était très proche de 0, la contribution de ce terme pourrait être du même ordre que le terme logarithmique. Il faut donc vérifier que le terme de correction est vraiment négligeable pour des fractales régulières. Dans la suite, nous allons étudier la mesure harmonique sur la courbe de Von Koch quadrangulaire et sur la surface de Von Koch cubique. Nous montrerons par des simulations numériques que le développement des exposants multifractals locaux permet de calculer les exposants multifractals avec une très bonne précision.

6.3 Méthode des marches aléatoires rapides

Sauf dans quelques cas particuliers, on ne peut pas calculer la mesure harmonique de manière analytique. Parmi les nombreuses méthodes numériques disponibles, on utilise fréquemment des simulations Monte Carlo que l'on peut diviser en deux groupes : les

méthodes dites *sur réseau* et celles dites *hors réseau*. Dans le premier cas, on introduit un réseau (par exemple, un réseau carré ou cubique) dont le paramètre a est inférieur à l'échelle δ à laquelle on s'intéresse. Les cellules du réseau forment un recouvrement $\{\Gamma_k^{(\delta)}\}$ de la frontière. Le mouvement brownien est représenté par des marches aléatoires sur le réseau. Un marcheur aléatoire partant d'un point x_0 du réseau se déplace dans le domaine jusqu'à un premier contact avec la frontière $\partial\Omega$. En répétant cette procédure, on calcule les fréquences d'arrivée sur les différents éléments $\partial\Omega \cap \Gamma_k^{(\delta)}$ de la frontière. Dans la limite d'un grand nombre M de répétitions, la distribution des fréquences tend vers la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ qui représente la densité de la mesure harmonique à l'échelle δ .

Les approches *sur réseau* peuvent être facilement mises en œuvre pour plusieurs domaines, mais elles ne sont efficaces que pour des géométries relativement simples. En étudiant des frontières préfractales, il faut que le paramètre du réseau a soit inférieur à la plus petite longueur de la géométrie (le plus petit «cut-off»). Si la distance entre le point de départ x_0 et la frontière $\partial\Omega$ est de l'ordre du diamètre L de cette frontière, le marcheur aléatoire est obligé de faire des trajectoires très longues de x_0 à $\partial\Omega$. C'est le désavantage principal des approches *sur réseau*.

Dans des approches *hors réseau*, on remplace des longues trajectoires par un seul saut aléatoire. Considérons le mouvement brownien dans le plan partant d'un point x_0 . On désigne $d(x_0, \partial\Omega)$ la distance entre x_0 et la frontière $\partial\Omega$. Considérons le disque

$$B_{x_0} = \{ x \in \mathbb{R}^2 : d(x, x_0) < d(x_0, \partial\Omega) \}$$

dont l'intersection avec la frontière $\partial\Omega$ est vide. Grâce à sa continuité, le mouvement brownien doit croiser le cercle ∂B_{x_0} afin de pouvoir atteindre la frontière $\partial\Omega$. La symétrie par rotation du disque implique que toutes les directions sont équiprobables. Autrement dit, la distribution des points de croisement est uniforme ce qui permet de remplacer une trajectoire complexe du mouvement brownien à l'intérieur du disque B_{x_0} par un seul saut aléatoire du point x_0 à un point x_1 sur le cercle ∂B_{x_0} . En partant du nouveau point x_1 , on considère le disque $B_{x_1} = \{ x \in \mathbb{R}^2 : d(x, x_1) < d(x_1, \partial\Omega) \}$, choisit au hasard un point x_2 sur le cercle ∂B_{x_1} , fait un saut, etc. En répétant cette procédure, on obtient une suite de points aléatoires $\{x_n\}$ pris sur une trajectoire brownienne. Si un nouveau point x_n devient très proche de la frontière $\partial\Omega$, c'est-à-dire que la distance $d(x_n, \partial\Omega)$ est inférieure à un seuil donné, on termine la simulation en énonçant que le marcheur aléatoire a atteint la frontière $\partial\Omega$ sur un élément frontière le plus proche de x_n . En répétant ces simulations plusieurs fois, on obtient la distribution des fréquences d'arrivée sur différents éléments de la frontière. Lorsque le nombre de simulations tend vers l'infini, cette distribution tend vers la distribution de probabilités de premier contact, soit encore la densité de la mesure harmonique. L'avantage essentiel des approches *hors réseau* est que chaque saut aléatoire se fait à la distance la plus grande possible. Notons que cette méthode est applicable dans un espace de dimension $d \geq 2$ quelconque (il suffit de remplacer les disques B_{x_n} par des hyperboules d -dimensionnelles).

Le problème crucial de cette approche, dite *méthode des marches aléatoires rapides*, est la difficulté de déterminer la distance entre un point x donné et la frontière $\partial\Omega$. Pour une frontière arbitraire représentée par un ensemble de points frontières, le seul moyen est le calcul direct en passant en revue l'un après l'autre tous ces points. Si la frontière est complexe, cette procédure prend un temps considérable ce qui réduit l'efficacité de toute l'approche. Cependant, il existe des cas où l'on peut utiliser des propriétés parti-

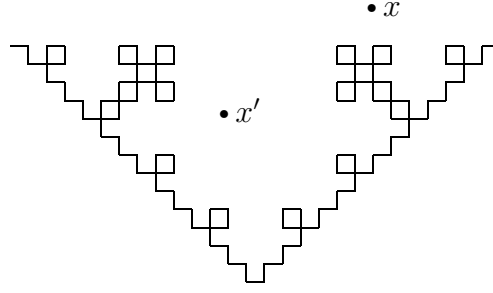


FIG. 6.1 – Exemple d'application des inégalités (6.10) pour la troisième génération $\partial\Omega_3$ de la courbe de Von Koch quadrangulaire. La distance $d(x, \partial\Omega_3)$ entre le point x et la frontière $\partial\Omega_3$ est supérieure aux distances $\hat{d}(x, \partial\Omega_0) = d(x, \partial\Omega_0)$, $\hat{d}(x, \partial\Omega_1) = d(x, \partial\Omega_1)$ et $\hat{d}(x, \partial\Omega_2) = d(x, \partial\Omega_2)$. En prenant, par exemple, la distance $d(x, \partial\Omega_0)$ pour la longueur des sauts aléatoires, on ne croise pas la frontière $\partial\Omega_3$. Pour le point x' , la distance $\hat{d}(x', \partial\Omega_0)$ est égale à 0 (car le point x' n'appartient pas au domaine supérieur par rapport à $\partial\Omega_0$, c'est-à-dire, au demi-espace haut). En revanche, on peut utiliser les distances $\hat{d}(x', \partial\Omega_1) = d(x', \partial\Omega_1)$ et $\hat{d}(x', \partial\Omega_2) = d(x', \partial\Omega_2)$.

culières de la frontière. Par exemple, la distance entre un point x dans le plan et l'axe horizontal (frontière plane) est égale à la hauteur du point au-dessus de cet axe. L'autosimilarité d'une géométrie (pré)fractale peut également permettre de résoudre ce problème de manière efficace.

6.3.1 Mise en œuvre dans le cas des frontières de Von Koch

L'exploitation du caractère autosimilaire de la frontière va nous permettre d'accélérer de manière très substantielle le calcul des marches aléatoires. En principe, on n'est pas obligé faire un saut aléatoire de la longueur maximale possible, déterminée par la distance entre le point de départ et la frontière. La seule condition à respecter est que le disque B_x ne croise pas la frontière. Si l'on est capable d'effectuer en un temps court une *estimation inférieure* de cette distance, on peut utiliser celle-ci comme longueur du saut aléatoire. Or, dans le cas des frontières de Von Koch, on peut mettre au point un tel algorithme.

Considérons la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ (Fig. 5.4). Nous rappelons que cette courbe s'obtient par une procédure itérative : à chaque étape, on remplace chaque segment linéaire par le générateur élémentaire (première génération) dilaté de manière appropriée. Nous utilisons l'indice g pour distinguer les différentes générations $\partial\Omega_g$ de la courbe de Von Koch quadrangulaire (la génération $\partial\Omega_0$ représente le segment linéaire d'origine). On peut immédiatement vérifier que les inégalités suivantes sont valables pour n'importe quel point x :

$$\hat{d}(x, \partial\Omega_0) \leq \hat{d}(x, \partial\Omega_1) \leq \hat{d}(x, \partial\Omega_2) \leq \dots \leq \hat{d}(x, \partial\Omega_g) \quad (6.10)$$

où $\hat{d}(x, \partial\Omega_k)$ est égale à la distance euclidienne $d(x, \partial\Omega_k)$ entre x et $\partial\Omega_k$ si x appartient au domaine supérieur par rapport à la génération k , et 0 sinon. Comme le marcheur aléatoire ne traverse pas à travers la frontière $\partial\Omega_g$ (car elle est absorbante), il existe toujours au moins une longueur non triviale $\hat{d}(x, \partial\Omega_k)$ qui peut être utilisée pour faire un saut aléatoire.

Pour fixer des idées, suivons un exemple de trajectoire possible du marcheur aléatoire partant depuis une source éloignée vers la génération g de la courbe de Von Koch quadrangulaire.

- **Niveau 0.** Le mouvement brownien part d'une source distante. Tant que la position actuelle x_n du marcheur aléatoire est éloignée de la frontière, on peut effectuer des sauts aléatoires de longueur $\hat{d}(x_n, \partial\Omega_0)$ entre x_n et $\partial\Omega_0$, distance égale à la hauteur du point x_n au dessus de l'axe horizontal. Des conditions périodiques sont prises aux bords verticaux : si le marcheur aléatoire arrive à gauche du bord gauche, il apparaît dans la position correspondante près du bord droit, et vice versa (autrement dit, on considère un mouvement brownien sur un cylindre).
- **Niveau 1.** Lorsque le marcheur aléatoire s'approche de la frontière, il peut entrer dans une zone délimitée par les pointillés sur la figure 6.2a. Si le marcheur aléatoire se trouve dans la zone numérotée 0, la longueur du saut aléatoire est égale à la distance $d(x, \partial\Omega_1)$ calculable explicitement. Pendant un tel saut aléatoire, le marcheur peut :
 - changer sa position en restant à l'intérieur de la zone numérotée 0 ; dans ce cas, on répète le saut ;
 - quitter la zone comprise dans les pointillés ; dans ce cas, on passe au niveau 0 ;
 - entrer dans l'un des petits triangles 1, 2, 3, 4 ou 5 ; dans ce cas, on passe au niveau 2.
- **Niveau 2.** Dès que le marcheur entre dans l'un des petits triangles, on change l'échelle d'un facteur $1/3$, c'est-à-dire que l'on remplace le triangle par une zone en pointillés dilatée (plus petite que celle du niveau 1 d'un facteur $1/3$). Autrement dit, dès que l'on passe au niveau 2, on fait apparaître les détails géométriques de la frontière $\partial\Omega_g$ qui n'étaient pas «visibles» au niveau 1. Comme précédemment, la zone à l'intérieur des pointillés est composée d'un carré et de 5 petits triangles.
- **Niveau k .** A chaque niveau k inférieur à g , on répète le schéma précédent.
- **Niveau ultime g .** Lorsque le marcheur aléatoire atteint le niveau g correspondant à la dernière génération choisie, il se déplace à l'intérieur de la zone pointillée jusqu'à ce que l'un de ces événements se produise :
 - soit il quitte la zone pointillée en revenant au niveau précédent $g - 1$; dans ce cas, le mouvement se poursuit ;
 - soit il s'approche de la frontière $\partial\Omega_g$ à une distance inférieure à un seuil donné ; dans ce cas, la simulation se termine et l'on dit alors que le marcheur aléatoire a atteint la frontière sur l'élément frontière le plus proche de la dernière position du marcheur.

En bref, le marcheur aléatoire, situé à l'intérieur d'un carré numéroté 0, ne «voit» qu'une simple géométrie de première génération ce qui permet de calculer la longueur d'un saut de façon explicite et analytique. Un saut effectué déplace le marcheur soit à l'intérieur de ce carré, soit vers le niveau précédent, soit vers le niveau suivant. A chaque étape de simulation, on ne considère que le mouvement à l'intérieur de la première génération, à un facteur de dilatation près. En résumé, cet algorithme correspond à un déplacement aléatoire sur un arbre (graphe) où chaque branche se subdivise en 5 sous-branches. Notons que cette approche est fortement liée à la géométrie *hiérarchique* de la courbe de Von Koch quadrangulaire : pour atteindre le fond (éléments frontières de la génération g), il faut franchir *successivement* toutes les générations précédentes. Autrement dit, l'extrémité de l'arbre est atteinte en passant par tous les niveaux de branchement à partir de la racine. On peut appeler cet algorithme une *méthode de marches aléatoires rapides adaptées* à la

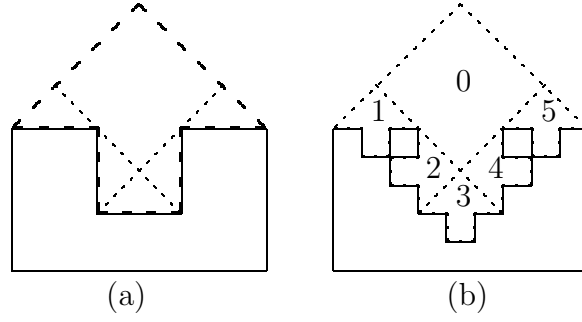


FIG. 6.2 – (a) Zone pointillée d'origine \mathcal{A} est composée d'un carré tourné et de 5 petits triangles; (b) lorsque le marcheur aléatoire entre dans un des petits triangles, il peut voir les détails géométriques de la génération suivante.

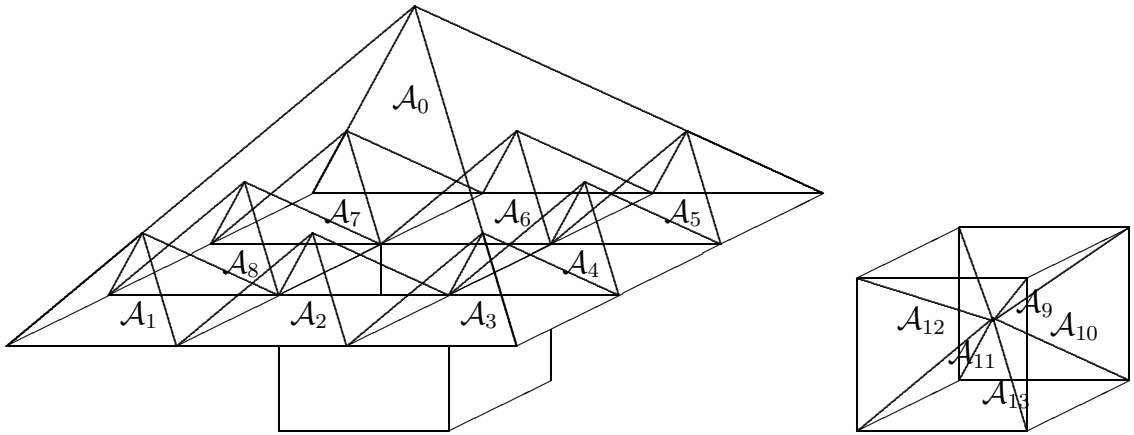


FIG. 6.3 – La première génération de la surface de Von Koch cubique. La zone tridimensionnelle \mathcal{A} est composée d'une pyramide (de base carrée $L \times L$ et de hauteur $L/2$) et d'un petit cube (d'arête $L/3$). Cette zone est divisée en 13 petites pyramides \mathcal{A}_k et un volume restant \mathcal{A}_0 .

courbe de Von Koch quadrangulaire.

La surface de Von Koch cubique concave peut être traitée de façon similaire. Dans ce cas, on considère une zone tridimensionnelle composée d'une pyramide carrée et d'un petit cube (Fig. 6.3). Cette zone se compose de 13 petites pyramides et d'un volume restant. Lorsqu'un marcheur aléatoire provenant d'une source éloignée entre dans cette zone, il a trois possibilités : quitter la zone en revenant au niveau 0, rester à l'intérieur de la zone (niveau 1) ou entrer dans une des petites pyramides en passant au niveau 2. A toute la fin, le marcheur aléatoire atteint la surface de la génération $\partial\Omega_g$. En répétant de nombreuses fois cette simulation, on trouve la distribution de fréquences d'arrivées sur les divers éléments frontières. Si ce nombre de simulations M est suffisamment grand, cette distribution est proche de la distribution de probabilités de premier contact, analogue de la densité de la mesure harmonique. Comme précédemment, l'algorithme utilise pleinement la structure hiérarchique de la surface de Von Koch cubique *concave*. En revanche, cette méthode ne peut s'appliquer telle quelle à une surface de Von Koch *convexe*.

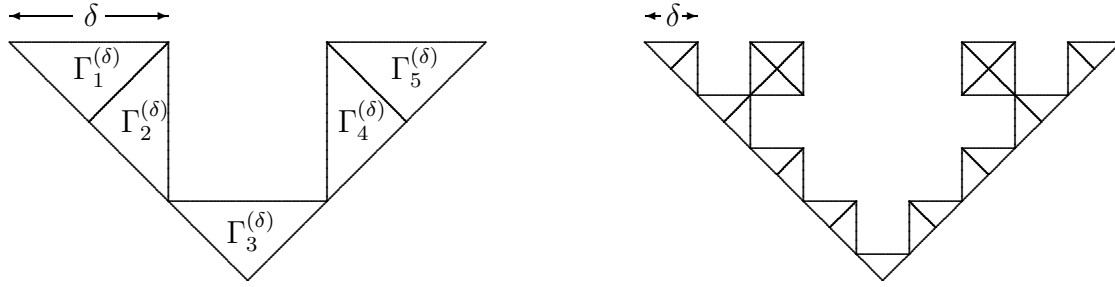


FIG. 6.4 – Recouvrement triangulaire de la courbe de Von Koch quadrangulaire : à gauche, 5 triangles de diamètre $\delta = 1/3$; à droite, 25 triangles de diamètre $\delta = (1/3)^2$.

6.4 Propriétés multifractales de la mesure harmonique

Cette section se propose d'étudier numériquement les propriétés multifractales de la mesure harmonique sur la courbe de Von Koch quadrangulaire et sur la surface de Von Koch cubique, à l'aide de la méthode des marches aléatoires rapides adaptées pour ces frontières.

6.4.1 Courbe de Von Koch quadrangulaire

Considérons dix premières générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire, dont la taille (diamètre) L est désormais prise égale à 1.

Pour la géométrie particulière de la courbe de Von Koch quadrangulaire, il est utile d'effectuer le recouvrement $\{\Gamma_k^{(\delta)}\}$ constitué des triangles de diamètre δ (Fig. 6.4). En utilisant la méthode adaptée des marches aléatoires rapides (avec $M = 10^{10}$ particules aléatoires pour chaque génération), on peut calculer la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ de probabilités de premier contact pour cette courbe à différentes échelles δ .

Dimension d'information

L'entropie $\zeta_{ent}(\delta)$ de la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ peut être calculée pour différentes échelles δ comprises entre $1/3$ et $\ell_g = (1/3)^g$ (voir tableau 6.1). En comparant ces valeurs pour différentes générations avec une même échelle δ , on trouve que ces entropies se stabilisent rapidement autour d'une valeur constante lorsque l'on augmente l'ordre de génération g . Cela signifie que, pour une échelle donnée δ , l'apparition de nouvelles irrégularités aux échelles plus petites ne modifie presque pas l'entropie $\zeta_{ent}(\delta)$ à l'échelle δ . Ce résultat s'étend également aux autres moments $\zeta(q,\delta)$ d'ordre q positif. On pourrait dire schématiquement que, si l'on ne s'intéresse pas aux propriétés multifractales de la mesure harmonique aux échelles inférieures à δ , il n'y a pas de grande différence entre la génération d'ordre $g_0 \simeq \ln \delta / \ln(1/3)$, une génération plus élevée $g \gg g_0$ ou la vraie fractale mathématique d'ordre infini.

En utilisant les valeurs de la diagonale du tableau 6.1, qui correspondent, pour une génération g donnée, à l'échelle la plus petite $\delta = \ell_g$, on peut calculer les dimensions d'information locales D_{1,ℓ_g} (voir tableau 6.3). On remarque une décroissance monotone de ces valeurs lorsque g accroît (Fig. 6.5). En utilisant le développement logarithmique (6.9) sans terme de correction, on obtient une extrapolation linéaire de la dimension

δ	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$	$g = 7$	$g = 8$	$g = 9$	$g = 10$
$(1/3)$	1,2571	1,2653	1,2682	1,2693	1,2697	1,2699	1,2699	1,2699	1,2699	1,2699
$(1/3)^2$		2,3829	2,3950	2,3995	2,4012	2,4018	2,4020	2,4021	2,4021	2,4021
$(1/3)^3$			3,4851	3,4988	3,5039	3,5058	3,5065	3,5068	3,5069	3,5069
$(1/3)^4$				4,5840	4,5982	4,6036	4,6056	4,6063	4,6066	4,6067
$(1/3)^5$					5,6825	5,6970	5,7024	5,7045	5,7052	5,7055
$(1/3)^6$						6,7811	6,7956	6,8011	6,8031	6,8039
$(1/3)^7$							7,8797	7,8942	7,8997	7,9018
$(1/3)^8$								8,9783	8,9928	8,9983
$(1/3)^9$									10,0768	10,0914
$(1/3)^{10}$										11,1755

TAB. 6.1 – Entropies $\zeta_{ent}(\delta)$ de la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ pour dix premières générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire à différentes échelles δ .

δ	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$	$g = 7$	$g = 8$	$g = 9$	$g = 10$	
$(1/3)$	3,2774	3,2496	3,2397	3,2361	3,2347	3,2342	3,2340	3,2340	3,2339	3,2339	$\times 10^{-1}$
$(1/3)^2$		1,1820	1,1688	1,1638	1,1620	1,1613	1,1611	1,1609	1,1609	1,1609	$\times 10^{-1}$
$(1/3)^3$			4,3935	4,3403	4,3201	4,3126	4,3099	4,3087	4,3083	4,3082	$\times 10^{-2}$
$(1/3)^4$				1,6450	1,6246	1,6168	1,6139	1,6128	1,6124	1,6123	$\times 10^{-2}$
$(1/3)^5$					6,1687	6,0915	6,0623	6,0510	6,0471	6,0455	$\times 10^{-3}$
$(1/3)^6$						2,3139	2,2849	2,2739	2,2698	2,2682	$\times 10^{-3}$
$(1/3)^7$							8,6805	8,5715	8,5301	8,5145	$\times 10^{-4}$
$(1/3)^8$								3,2563	3,2155	3,2000	$\times 10^{-4}$
$(1/3)^9$									1,2216	1,2063	$\times 10^{-4}$
$(1/3)^{10}$										4,5828	$\times 10^{-5}$

TAB. 6.2 – Moments $\zeta(2,\delta)$ de la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ pour dix premières générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire à différentes échelles δ . La dernière colonne contient les préfacteurs pour toutes les valeurs de la ligne correspondante.

	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$	$g = 7$	$g = 8$	$g = 9$	$g = 10$
D_{1,ℓ_g}	1,1442	1,0845	1,0574	1,0431	1,0345	1,0287	1,0246	1,0215	1,0191	1,0172

TAB. 6.3 – Dimensions d'information locales D_{1,ℓ_g} pour différentes générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire à la plus petite échelle $\ell_g = (1/3)^g$.

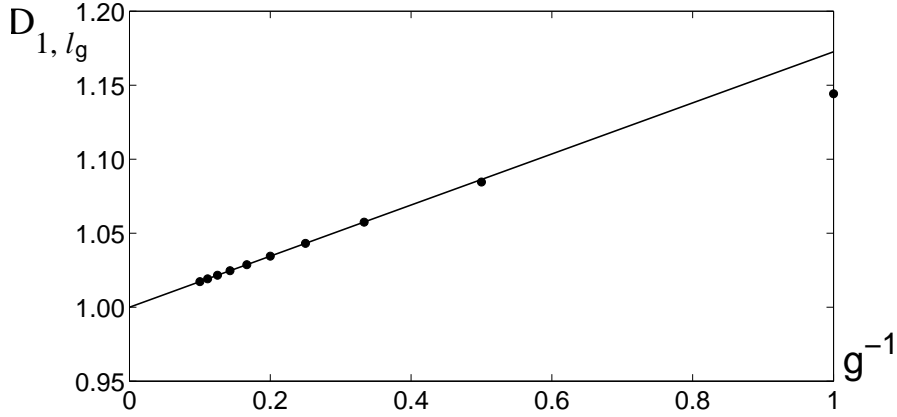


FIG. 6.5 – La droite de régression linéaire (6.11), avec $D_1 = 1,0000$ et $\zeta_{ent} = 0,1896$ (ligne en trait plein), est en excellent accord avec les dimensions d'information locales du tableau 6.3 (cercles) à partir de la troisième génération.

d'information locale D_{1,ℓ_g} en inverse de l'ordre g :

$$D_{1,\ell_g} \simeq D_1 + \frac{1}{g} \frac{\zeta_{ent}}{\ln 3} \quad (6.11)$$

On effectue la régression linéaire sur les données de la figure 6.5 (tableau 6.3) pour les générations d'ordre g compris entre 5 et 10, ce qui nous donne les coefficients D_1 et ζ_{ent} :

$$D_1 = 1,0000 \pm 0,0001 \quad \zeta_{ent} = 0,1896 \quad (6.12)$$

(voir la section 6.4.3 et l'annexe A.8 pour l'estimation de la barre d'erreur).

On trouve une remarquable similitude entre la valeur numérique de la dimension d'information et la valeur théorique $D_1 = 1$ prédite par le théorème de Makarov [91]. Cet excellent accord justifie l'expression (6.11) et démontre *a posteriori* l'applicabilité de toute la méthode.

Dimension de corrélation

De manière similaire, on peut étudier n'importe quel moment $\zeta(q,\delta)$ de la distribution probabiliste $\{p_{k,\delta}\}$ sur différentes générations aux différentes échelles δ . La dimension de corrélation $D_2 = \tau(2)$ est particulièrement importante pour les phénomènes de transport laplacien, ce que nous avons vu aux chapitres 4 et 5. Le tableau 6.2 montre les moments $\zeta(2,\delta)$ à différentes échelles δ comprises entre $1/3$ et $\ell_g = (1/3)^g$.

Comme précédemment, en prenant les valeurs de la diagonale du tableau 6.2, qui

	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$	$g = 7$	$g = 8$	$g = 9$	$g = 10$
$\tau(2, \ell_g)$	1,0154	0,9719	0,9482	0,9347	0,9263	0,9207	0,9166	0,9136	0,9113	0,9094

TAB. 6.4 – Exposants de corrélation locaux $\tau(2, \ell_g)$ pour différentes générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire à la plus petite échelle $\ell_g = (1/3)^g$.

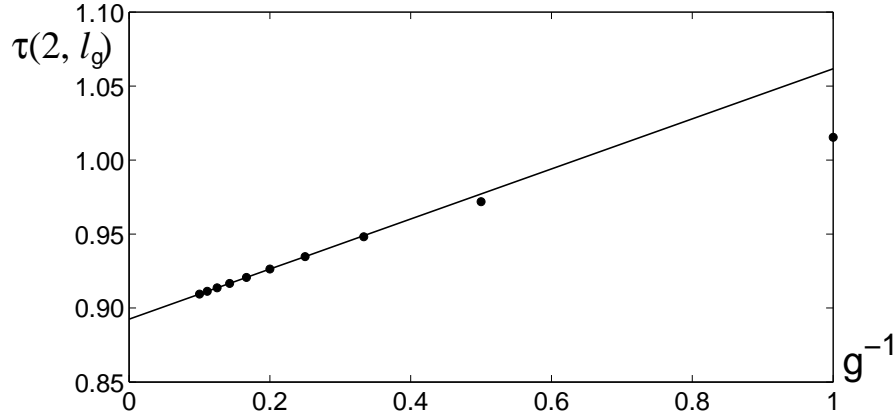


FIG. 6.6 – La droite de régression linéaire (6.13), avec $\tau(2) = 0,8925$ et $\tau_{log}(2) = -0,1859$ (ligne en trait plein), est en excellent accord avec les exposants de corrélation locaux du tableau 6.3 (cercles) à partir de la troisième génération.

correspondent à l'échelle la plus petite $\ell_g = (1/3)^g$ pour une génération donnée g , on calcule les exposants multifractals locaux $\tau(2, \ell_g)$ présentées dans le tableau 6.4. En utilisant le développement logarithmique (6.9) sans terme de correction, on obtient une extrapolation linéaire en inverse de l'ordre g :

$$\tau(2, \ell_g) \simeq \tau(2) + \frac{1}{g} \frac{\tau_{log}(2)}{\ln 1/3} \quad (6.13)$$

On effectue la régression linéaire sur les données de la figure 6.6 (tableau 6.4) pour les générations d'ordre compris entre 5 et 10, ce qui nous donne les coefficients $\tau(2)$ et $\tau_{log}(2)$:

$$\tau(2) = 0,8925 \pm 0,0001 \quad \tau_{log}(2) = -0,1859 \quad (6.14)$$

Longueur de la zone active de Dirichlet

Les données du tableau 6.2 permettent de calculer directement la longueur de la zone active de Dirichlet [36, 126, 129], définie par Sapoval comme l'inverse du deuxième moment de la mesure harmonique (normalisé par la longueur du plus petit segment). Dans notre cas, on utilise la plus petite échelle $\delta = \ell_g$ pour la génération considérée : $\ell_g = (1/3)^g$. En prenant les valeurs du deuxième moment $\zeta(2, \delta)$ de la diagonale du tableau 6.2, on obtient les longueurs de la zone active de Dirichlet présentées dans le tableau 6.5 :

$$L_{dir} = \frac{\ell_g}{\zeta(2, \ell_g)}$$

	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$	$g = 7$	$g = 8$	$g = 9$	$g = 10$
L_{dir}	1,0171	0,9400	0,8430	0,7505	0,6671	0,5928	0,5268	0,4681	0,4159	0,3695
L_{tot}	1,67	2,78	4,63	7,72	12,86	21,43	35,72	59,54	99,23	165,38

TAB. 6.5 – Longueurs de la zone active de Dirichlet pour dix premières générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire. Ces longueurs varient lentement selon la loi de puissance $L_{dir} \sim \ell^{1-\tau(2)}$. Les périmètres correspondants sont présentés pour la comparaison.

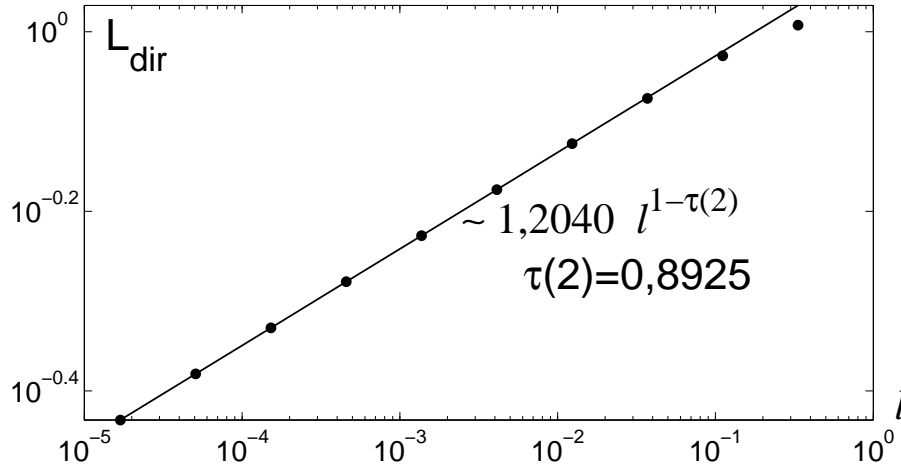


FIG. 6.7 – Longueurs de la zone active de Dirichlet pour six générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire. Ces longueurs suivent une loi de puissance avec l'exposant $1 - \tau(2)$, où $\tau(2) = 0,8925$. Le préfacteur est égal à 1,2040.

On remarque une lente décroissance de ces longueurs lorsque l'ordre de génération g augmente. La figure 6.7 fait apparaître une loi de puissance $L_{dir} \sim \ell^{1-\tau(2)}$, avec un exposant de corrélation $\tau(2) = 0,8925$.

Rappelons en outre que la longueur de la zone active de Dirichlet L_{dir} caractérise le comportement asymptotique de l'impédance spectroscopique à la limite de Dirichlet lorsque Λ tend vers 0 (c'est-à-dire, la limite des hautes fréquences, voir le chapitre 4).

Méthode des boîtes

Les données du tableau 6.2 permettent de vérifier une autre méthode fréquemment utilisée pour calculer les dimensions multifractales, appelée *méthode des boîtes*. On fixe la génération la plus élevée que l'on peut traiter par simulations numériques (dans notre cas, la génération $g = 10$). On calcule ensuite les moments $\zeta(q, \delta)$ à différentes échelles δ (voir l'avant-dernière colonne du tableau 6.2). La variation des moments $\zeta(q, \delta)$ avec δ permet de calculer les valeurs numériques des exposants multifractals. En effet, si les moments suivent une loi de puissance, on obtient les exposants correspondants en prenant la dérivée logarithmique :

$$\tau_b(q, \delta) = \frac{\partial \ln \zeta(q, \delta)}{\partial \ln \delta}$$

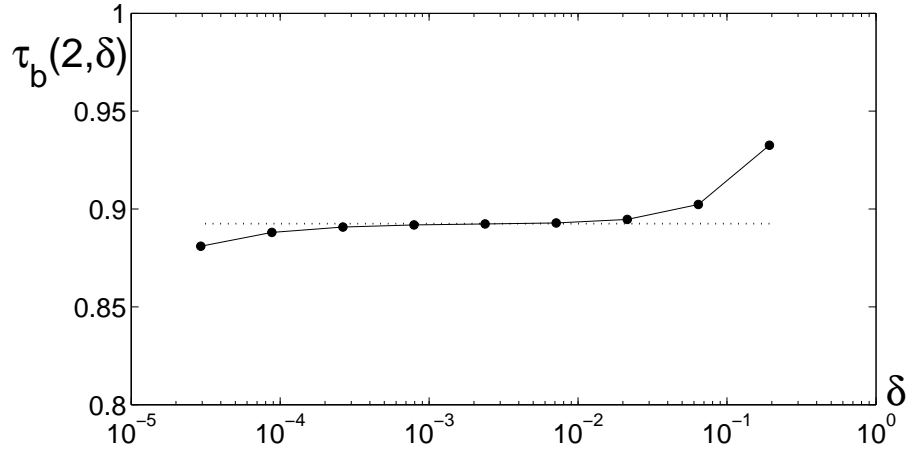


FIG. 6.8 – Exposant de corrélation $\tau_b(2, \delta)$ déterminé par la méthode des boîtes pour la génération $g = 10$. La ligne droite représente la valeur $\tau(2) = 0,8925$ obtenue par le développement logarithmique (6.13).

Numériquement, on approche cette dérivée par une différence finie pour deux valeurs voisines δ' et δ'' :

$$\tau_b(q, \delta) \simeq \frac{\ln \zeta(q, \delta') - \ln \zeta(q, \delta'')}{\ln \delta' - \ln \delta''} \quad \delta \simeq \sqrt{\delta' \delta''}$$

En particulier, pour calculer l'exposant de corrélation $\tau_b(2, \delta)$, présenté dans la figure 6.8, on prend les valeurs successives dans l'avant-dernière colonne du tableau 6.2.

On voit que l'accord obtenu entre ces valeurs et $\tau(2) = 0,8925$ est bon. Cependant, cet accord ne se réalise que pour une gamme limitée d'échelles. En effet, le calcul des exposants multifractals locaux est soumis à deux contraintes difficilement compatibles :

- la frontière, considérée à l'échelle donnée δ , doit être une préfractale de génération suffisamment élevée (pour qu'elle soit composée d'un nombre assez grand de segments élémentaires et que les propriétés multifractales de la mesure harmonique se manifestent proprement) ;
- chaque «partie» de taille δ doit être également une préfractale d'une génération suffisamment élevée (pour que le calcul de la probabilité d'arrivée sur cette partie soit suffisamment précis) ;

On voit donc qu'aux petites échelles ($\delta \sim \ell_g$), la deuxième condition n'est pas satisfaite et $\tau_b(2, \delta)$ décroît, tandis qu'aux grandes échelles ($\delta \sim L$), la première condition n'est plus remplie et $\tau_b(2, \delta)$ croît. Ceci explique la gamme relativement limitée sur laquelle on peut observer le comportement multifractal.

Notons que l'apparition du plateau, observé sur la figure 6.8, demande des simulations très importantes en temps de calcul pour la génération $g = 10$. Ce plateau, correspondant à la valeur limite $\tau(2) = 0,8925$, se manifeste de manière moins explicite pour des générations moins élevées. Par conséquent, l'utilisation de la méthode des boîtes pour une génération peu élevée (par exemple, $g = 5$) ne permet pas d'obtenir avec précision les exposants multifractals. Ce fait explique très probablement les valeurs $\tau(2)$ comprises entre 0,92 et 0,96 trouvées dans la littérature pour l'exposant de corrélation de la mesure harmonique sur des courbes de Von Koch [80, 98, 117]. Le développement logarithmique

q	D_q	q	D_q	q	D_q	q	D_q	q	D_q
0,1	1,3535	2,1	0,8867	4,1	0,8147	6,1	0,7686	8,1	0,7374
0,2	1,3041	2,2	0,8814	4,2	0,8120	6,2	0,7667	8,2	0,7362
0,3	1,2524	2,3	0,8764	4,3	0,8093	6,3	0,7648	8,3	0,7350
0,4	1,2017	2,4	0,8717	4,4	0,8067	6,4	0,7630	8,4	0,7339
0,5	1,1547	2,5	0,8673	4,5	0,8042	6,5	0,7612	8,5	0,7327
0,6	1,1131	2,6	0,8631	4,6	0,8017	6,6	0,7595	8,6	0,7316
0,7	1,0773	2,7	0,8591	4,7	0,7992	6,7	0,7578	8,7	0,7305
0,8	1,0471	2,8	0,8553	4,8	0,7968	6,8	0,7561	8,8	0,7295
0,9	1,0215	2,9	0,8516	4,9	0,7944	6,9	0,7545	8,9	0,7284
1,0	1,0000	3,0	0,8481	5,0	0,7920	7,0	0,7529	9,0	0,7274
1,1	0,9817	3,1	0,8446	5,1	0,7897	7,1	0,7513	9,1	0,7264
1,2	0,9660	3,2	0,8413	5,2	0,7874	7,2	0,7498	9,2	0,7255
1,3	0,9525	3,3	0,8381	5,3	0,7852	7,3	0,7483	9,3	0,7245
1,4	0,9407	3,4	0,8349	5,4	0,7829	7,4	0,7468	9,4	0,7236
1,5	0,9303	3,5	0,8318	5,5	0,7808	7,5	0,7454	9,5	0,7227
1,6	0,9211	3,6	0,8288	5,6	0,7786	7,6	0,7440	9,6	0,7218
1,7	0,9129	3,7	0,8259	5,7	0,7766	7,7	0,7426	9,7	0,7209
1,8	0,9055	3,8	0,8230	5,8	0,7745	7,8	0,7413	9,8	0,7201
1,9	0,8987	3,9	0,8202	5,9	0,7725	7,9	0,7400	9,9	0,7192
2,0	0,8925	4,0	0,8174	6,0	0,7705	8,0	0,7387	10,0	0,7184

TAB. 6.6 – Dimensions multifractales de la mesure harmonique sur la courbe de Von Koch quadrangulaire.

(6.13), en revanche, donne des résultats précis même pour des générations peu élevées.

Autres dimensions multifractales

Une fois la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ est obtenue pour une échelle δ donnée, on peut étudier le comportement de n'importe quel moment $\zeta(q,\delta)$. De manière identique, on calcule d'abord les exposants locaux $\tau(q,\delta)$. On utilise ensuite l'extrapolation (6.13) pour trouver les exposants multifractals $\tau(q)$ ou les dimensions multifractales $D_q = \tau(q)/(q-1)$ de la mesure harmonique. A titre d'exemple, nous avons calculé ces dimensions pour q compris entre 0,1 et 10,0 (voir tableau 6.6). La dépendance de D_q par rapport à q est montrée sur la figure 6.9. Pour comparaison, nous présentons sur la même figure les dimensions multifractales D_q^{per} de la percolation bidimensionnelle dont les valeurs ont été calculées analytiquement par Duplantier [23–26] :

$$D_q^{per} = \frac{1}{2} + \frac{5}{\sqrt{24q+1}+5}$$

Rappelons que l'amas de percolation bidimensionnel constitue une courbe fractale aléatoire très irrégulière. On observe tout d'abord le point d'intersection à $D_1 = 1$, conformément au théorème de Makarov. On voit que la dépendance des dimensions multifractales D_q de la courbe de Von Koch quadrangulaire par rapport à q ressemble *qualitativement* celle de la percolation bidimensionnelle.

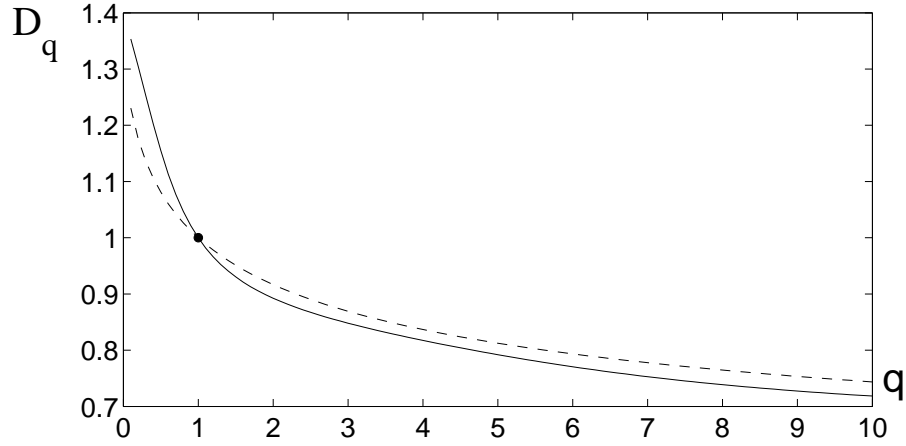


FIG. 6.9 – Dimensions multifractales D_q de la mesure harmonique sur la courbe de Von Koch quadrangulaire (ligne en trait plein). Pour comparaison, les dimensions multifractales D_q^{per} dans le cas de la percolation bidimensionnelle sont présentées (tirets). On observe le point d'intersection $D_1 = 1$, conforme au théorème de Makarov.

Spectre multifractal

Les exposants multifractals $\tau(q)$ caractérisent la façon dont comment les différents moments $\zeta(q)$ de la mesure harmonique varient avec le changement d'échelle δ . Il est aussi commode de considérer leurs variables «conjuguées» qui s'obtiennent par la transformation de Legendre²

$$\alpha = \frac{d\tau(q)}{dq} \quad f(\alpha) = q\alpha - \tau(q) \quad (6.15)$$

L'inversion de la première relation permet de représenter q comme une fonction de α que l'on substitue dans la deuxième relation. La dépendance $f(\alpha)$ est appelée *spectre multifractal* de la mesure harmonique. Si $\partial\Omega$ est une fractale régulière, il est facile de montrer que $f(\alpha)$ est la dimension de Hausdorff d'un sous-ensemble $\partial\Omega_\alpha$ de $\partial\Omega$ sur lequel la mesure harmonique varie avec un exposant α dans le changement d'échelle. L'importance du spectre multifractal tient au fait que l'on peut représenter une fractale régulière comme la réunion des sous-ensembles $\partial\Omega_\alpha$,

$$\partial\Omega = \bigcup_{\alpha} \partial\Omega_{\alpha}$$

le comportement caractéristique de la mesure harmonique sur chaque sous-ensemble $\partial\Omega_\alpha$ étant alors connu.

Le calcul du spectre multifractal pour une fractale donnée est de même complexité que le calcul des exposants multifractals : en connaissant la fonction $\tau(q)$, on peut déterminer $f(\alpha)$ par la transformation de Legendre (6.15), et vice versa. Il faut cependant signaler que la dérivation numérique de $\tau(q)$ réduit la précision de manière importante. Pour éviter

²Le formalisme présenté dans cette sous-section est fréquemment appelé *analyse multifractale naïve* car la plupart d'objets considérés sont introduits suivant l'intuition physique plutôt que le raisonnement mathématique précis. Cependant, si l'on étudie des fractales *régulières* (voir l'annexe A.5), on peut justifier ce formalisme rigoureusement (voir, par exemple, [30, 92]).

cela, nous allons utiliser une autre méthode.

L'astuce que nous allons employer exploite le fait que la dépendance des exposants multifractals locaux $\tau(q, \delta)$ par rapport à l'ordre q et à l'échelle δ peut être considérée séparément pour chaque variable. Autrement dit, comme le développement logarithmique (6.8) par rapport à l'échelle δ est valable pour n'importe quel ordre q , on peut prendre la dérivée par rapport à cette variable, ce qui nous donne :

$$\frac{d\tau(q, \delta)}{dq} = \frac{d\tau(q)}{dq} + \frac{1}{\ln \delta} \frac{d\tau_{\log}(q)}{dq} + O(\delta^\eta)$$

Si l'on appelle le terme à gauche $\alpha(q, \delta)$, on obtient l'extrapolation linéaire pour cet exposant local (en négligeant le terme de correction) :

$$\alpha(q, \delta) \simeq \alpha(q) + \frac{\alpha_{\log}(q)}{\ln \delta} \quad (6.16)$$

$\alpha_{\log}(q)$ étant une constante (égale à $d\tau_{\log}/dq$). La substitution de ce développement et de celui pour l'exposant $\tau(q, \delta)$ dans la deuxième expression (6.15) conduit à un développement logarithmique pour la fonction $f(q) = f(\alpha(q))$:

$$f(q, \delta) \simeq f(q) + \frac{f_{\log}(q)}{\ln \delta} \quad (6.17)$$

où la fonction local $f(q, \delta)$ est définie par :

$$f(q, \delta) = q\alpha(q, \delta) - \tau(q, \delta) \quad (6.18)$$

Nous préférons utiliser cette écriture paramétrique en exprimant α et $f(\alpha)$ comme des fonctions de l'ordre q , qui devient dans ce cas un paramètre. Nous avons donc montré que le spectre multifractal $(\alpha(q), f(q))$ peut être approché par un développement logarithmique (sans termes correctifs). On s'attend donc a priori à calculer ce spectre avec la même précision que pour les exposants multifractals.

Il nous reste à expliciter le spectre multifractal local $(\alpha(q, \delta), f(q, \delta))$. La dérivée de $\tau(q, \delta)$ par rapport à q est simplement :

$$\alpha(q, \delta) = \frac{1}{\zeta(q, \delta) \ln \delta} \sum_k p_k^q \ln p_k \quad (6.19)$$

Cette expression montre que nous disposons donc d'un outil numérique efficace pour calculer le spectre multifractal à partir de la distribution $\{p_k\}$ à différentes échelles δ .

Notons que nos arguments «à la main» simplifient le raisonnement de Chhabra et Jensen [19]. Leur démonstration plus rigoureuse justifie le passage à la limite $\delta \rightarrow 0$ des spectres locaux pour obtenir le spectre multifractal :

$$\begin{aligned} \alpha(q) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \alpha(q, \delta) & \alpha(q, \delta) &= \frac{d\tau(q, \delta)}{dq} \\ f(q) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} f(q, \delta) & f(q, \delta) &= q\alpha(q, \delta) - \tau(q, \delta) \end{aligned}$$

L'avantage essentiel de notre approche tient à ce que nous avons établi le développement logarithmique pour ces caractéristiques, ce qui nous permet de les calculer avec une très bonne précision. Le tableau 6.7 présente les valeurs $\alpha(q)$ et $f(q)$ obtenues par régression linéaire. La dépendance $f(\alpha)$ est montrée en figure 6.10. Pour comparaison, nous présentons également le spectre multifractal $f^{per}(\alpha)$ de la mesure harmonique pour la percolation qui a été obtenu analytiquement par Duplantier [23–26] :

$$f^{per}(\alpha) = \frac{25}{48} \left(3 - \frac{1}{2\alpha - 1} \right) - \frac{\alpha}{24} \quad \left(\alpha^{per}(q) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2} \frac{1}{\sqrt{24q + 1}} \right)$$

On peut formuler les remarques suivantes :

- Le spectre multifractal $f(\alpha)$ de la mesure harmonique pour la courbe de Von Koch quadrangulaire atteint son maximum $D_f = \ln 5 / \ln 3$ lorsque le paramètre q tend vers 0 (le maximum pour la percolation est $D_f = 4/3$) ;
- La limite q tendant vers l'infini correspond au point minimal α_{min} . Comme les moments d'ordre q large sont très sensibles à la précision de la distribution $\{p_k\}$, obtenue numériquement, la détermination précise de α_{min} est difficile. Néanmoins, on peut constater qu'elle est inférieure à 0,65 (restant suffisamment proche de cette valeur). Pour la percolation, α_{min} s'obtient comme la solution minimale de l'équation quadratique $f^{per}(\alpha) = 0$: $\alpha_{min} = 19 - 4\sqrt{21} \simeq 0.6697$;
- Dans les deux cas, le spectre multifractal passe à travers le point (1,1) en raison au théorème de Makarov ;
- Le spectre multifractal présente généralement une forme de cloche dont les parties «gauche» et «droite» sont déterminées respectivement par les moments d'ordre positif et négatif. Nous ne présentons pas la partie «droite» du spectre $f(\alpha)$ car les moments négatifs sont essentiellement dominés par les plus petites probabilités dont la précision est mauvaise.
- La partie «gauche» est en bon accord avec l'étude antérieure de Evertsz et Mandelbrot [29].

En résumé, nous avons calculé numériquement le spectre multifractal $f(\alpha)$ de la mesure harmonique sur la courbe de Von Koch quadrangulaire.

6.4.2 Surface de Von Koch cubique concave

Des simulations numériques similaires ont été effectuées pour six premières générations g de la surface de Von Koch cubique concave, de dimension fractale $D_f = \ln 13 / \ln 3 \approx 2,3347$. De nouveau, nous avons utilisé la méthode des marches aléatoires rapides adaptée à la surface de Von Koch cubique (avec $M = 10^{10}$ particules aléatoires pour chaque génération) afin de calculer la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ de probabilités de premier contact aux différentes échelles δ .

Dimension d'information

En fait, le calcul précédent de la dimension d'information dans le cas bidimensionnel n'a été réalisé que pour vérifier la validité de la méthode, car l'on savait déjà par le théorème de Makarov que la valeur exacte était $D_1 = 1$. La situation est complètement différente dans le cas tridimensionnel. On peut mentionner deux résultats mathématiques importants :

q	$\alpha(q)$	$f(q)$	q	$\alpha(q)$	$f(q)$	q	$\alpha(q)$	$f(q)$	q	$\alpha(q)$	$f(q)$
0,1	1,7790	1,3961	2,1	0,8260	0,7592	4,1	0,7308	0,4707	6,1	0,6709	0,1725
0,2	1,7127	1,3858	2,2	0,8197	0,7456	4,2	0,7268	0,4542	6,2	0,6691	0,1613
0,3	1,6146	1,3611	2,3	0,8137	0,7322	4,3	0,7229	0,4377	6,3	0,6673	0,1506
0,4	1,4971	1,3199	2,4	0,8081	0,7190	4,4	0,7191	0,4212	6,4	0,6657	0,1403
0,5	1,3770	1,2659	2,5	0,8027	0,7058	4,5	0,7154	0,4047	6,5	0,6642	0,1305
0,6	1,2678	1,2059	2,6	0,7976	0,6927	4,6	0,7118	0,3882	6,6	0,6628	0,1212
0,7	1,1761	1,1465	2,7	0,7926	0,6794	4,7	0,7083	0,3719	6,7	0,6614	0,1123
0,8	1,1026	1,0915	2,8	0,7877	0,6661	4,8	0,7049	0,3557	6,8	0,6602	0,1038
0,9	1,0449	1,0426	2,9	0,7829	0,6525	4,9	0,7016	0,3396	6,9	0,6590	0,0957
1,0	1,0000	1,0000	3,0	0,7783	0,6387	5,0	0,6984	0,3238	7,0	0,6579	0,0881
1,1	0,9648	0,9631	3,1	0,7737	0,6247	5,1	0,6953	0,3083	7,1	0,6569	0,0809
1,2	0,9370	0,9312	3,2	0,7691	0,6104	5,2	0,6923	0,2930	7,2	0,6559	0,0741
1,3	0,9147	0,9034	3,3	0,7647	0,5959	5,3	0,6895	0,2780	7,3	0,6550	0,0677
1,4	0,8966	0,8789	3,4	0,7602	0,5811	5,4	0,6867	0,2634	7,4	0,6542	0,0616
1,5	0,8816	0,8572	3,5	0,7559	0,5660	5,5	0,6841	0,2492	7,5	0,6535	0,0559
1,6	0,8690	0,8377	3,6	0,7515	0,5506	5,6	0,6816	0,2353	7,6	0,6527	0,0506
1,7	0,8582	0,8199	3,7	0,7473	0,5350	5,7	0,6792	0,2219	7,7	0,6521	0,0456
1,8	0,8487	0,8034	3,8	0,7431	0,5192	5,8	0,6770	0,2089	7,8	0,6515	0,0409
1,9	0,8404	0,7879	3,9	0,7389	0,5032	5,9	0,6748	0,1963	7,9	0,6509	0,0365
2,0	0,8329	0,7733	4,0	0,7348	0,4870	6,0	0,6728	0,1842	8,0	0,6504	0,0324

TAB. 6.7 – Spectre multifractal de la mesure harmonique sur la courbe de Von Koch quadrangulaire.

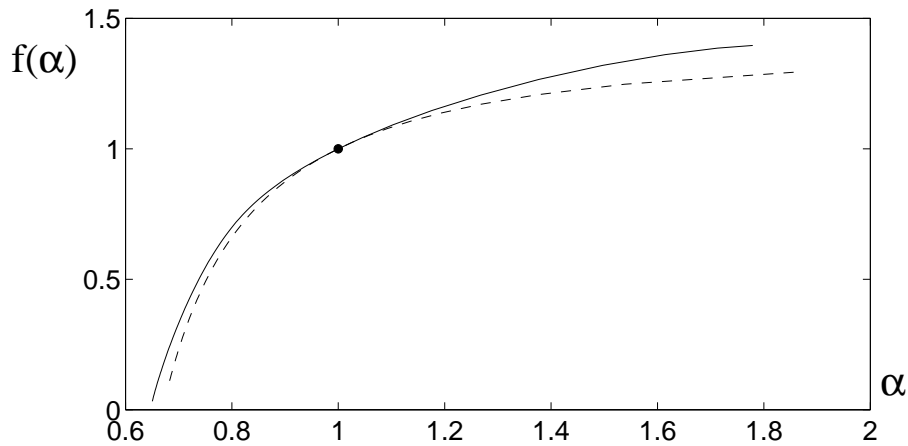


FIG. 6.10 – Spectre multifractal $f(\alpha)$ de la mesure harmonique sur la courbe de Von Koch quadrangulaire (ligne en trait plein). Pour comparaison, le spectre $f^{per}(\alpha)$ dans le cas de la percolation bidimensionnelle est présenté (tirets). On observe le point d'intersection $f(1) = 1$, conforme au théorème de Makarov.

δ	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$
$(1/3)$	2,2868	2,2878	2,2882	2,2883	2,2884	2,2884
$(1/3)^2$		4,5196	4,5210	4,5215	4,5217	4,5218
$(1/3)^3$			6,7321	6,7336	6,7343	6,7345
$(1/3)^4$				8,9386	8,9402	8,9409
$(1/3)^5$					11,1433	11,1450
$(1/3)^6$						13,3473

TAB. 6.8 – Entropie $\zeta_{ent}(\delta)$ de la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ pour six premières générations de la surface de Von Koch cubique à différentes échelles δ .

	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$
D_{1,ℓ_g}	2,0815	2,0569	2,0426	2,0341	2,0286	2,0249

TAB. 6.9 – Dimensions d'information locales D_{1,ℓ_g} pour différentes générations de la surface de Von Koch cubique à la plus petite échelle $\ell_g = (1/3)^g$.

1. Le théorème de Bourgain établit que la dimension d'information de la mesure harmonique dans \mathbb{R}^3 est strictement inférieure à 3 (voir [12]) ;
2. Le contre-exemple de Wolff montre qu'il existe une fractale régulière pour laquelle la dimension d'information est strictement supérieure à 2 (voir [148]).

En particulier, l'extension naïve du théorème de Makarov à l'espace tridimensionnel, qui établirait que D_1 égale à 2, est fausse. Il est néanmoins important de savoir si la dimension d'information de la mesure harmonique sur des fractales autosimilaires (comme la surface de Von Koch) est très différente de la valeur $D_1 = 2$ des surfaces lisses.

Dans le cas tridimensionnel, la simulation numérique du transport diffusif vers une fractale arbitraire de génération suffisamment élevée présente de nombreuses difficultés. Dans ce cas, l'utilisation de la méthode des marches aléatoires rapides adaptées à la surface de Von Koch cubique permet de calculer les dimensions d'information locales pour les premières générations. Ensuite, l'application du développement logarithmique (6.11) permet de calculer la dimension d'information de la mesure harmonique sur la surface de Von Koch cubique avec une bonne précision.

Le tableau 6.8 montre l'entropie $\zeta_{ent}(\delta)$, calculée pour des différentes générations à des échelles δ comprises entre $1/3$ et $\ell_g = (1/3)^g$. En prenant les valeurs de la diagonale du tableau 6.8, qui correspondent à la plus petite échelle $\ell_g = (1/3)^g$ pour une génération g donnée, on calcule les dimensions d'information locales D_{1,ℓ_g} présentées dans le tableau 6.9.

Comme précédemment, on remarque une décroissance monotone de ces valeurs, montrées sur la figure 6.11, que l'on peut ajuster par l'expression (6.11). La régression linéaire (sans avoir pris en compte trois premières générations) apporte les coefficients correspondants :

$$D_1 = 2,0065 \pm 0,0004 \quad \zeta_{ent} = 0,1210 \quad (6.20)$$

Comme nous l'avons vu plus haut, il n'y a pas de raisons mathématiques à ce que la dimension d'information soit égale précisément à 2. La qualité du développement logarithmique (6.11) dans le cas bidimensionnel nous permet d'affirmer que 2,0065 est bien

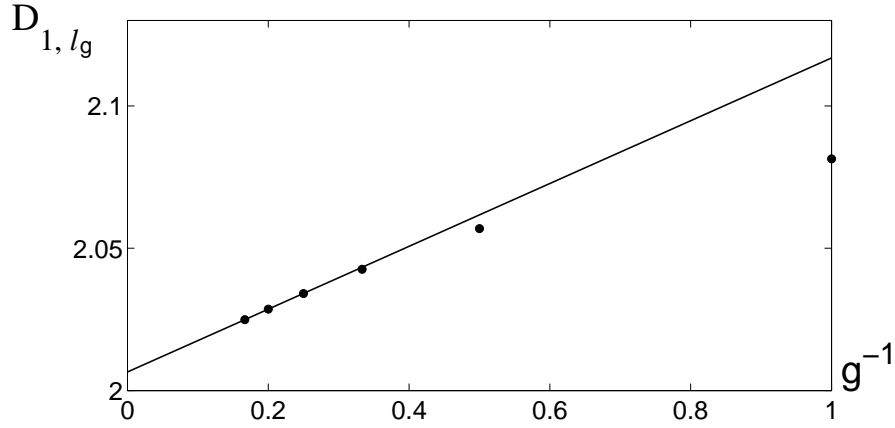


FIG. 6.11 – La droite de régression linéaire (6.11), avec $D_1 = 2,0065$ et $\zeta_{ent} = 0,1210$ (ligne en trait plein), est en excellent accord avec les dimensions d'information locales du tableau 6.9 (cercles) à partir de la troisième génération.

δ	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$	
$(1/3)$	1,0951	1,0942	1,0938	1,0937	1,0936	1,0936	$\times 10^{-1}$
$(1/3)^2$		1,2244	1,2230	1,2224	1,2221	1,2220	$\times 10^{-2}$
$(1/3)^3$			1,3943	1,3925	1,3917	1,3914	$\times 10^{-3}$
$(1/3)^4$				1,6047	1,6025	1,6015	$\times 10^{-4}$
$(1/3)^5$					1,8570	1,8544	$\times 10^{-5}$
$(1/3)^6$						2,1553	$\times 10^{-6}$

TAB. 6.10 – Moments $\zeta(2, \delta)$ de la distribution $\{p_{k, \delta}\}$ pour six premières générations de la surface de Von Koch cubique à différentes échelles δ . La dernière colonne contient le préfacteur des valeurs de la ligne correspondante.

la valeur de la dimension d'information de la mesure harmonique pour la surface de Von Koch cubique concave.

Dimension de corrélation et aire de la zone active de Dirichlet

Comme précédemment, nous nous concentrons sur la dimension de corrélation $D_2 = \tau(2)$. Les autres dimensions multifractales peuvent être calculées de la même manière. Le tableau 6.10 contient les deuxièmes moments $\zeta(2, \delta)$. En prenant les éléments diagonaux, on calcule les valeurs numériques de l'exposant de corrélation présentées dans le tableau 6.11 et montrée sur la figure 6.12. La régression linéaire (sans avoir pris en compte trois premières générations) permet d'obtenir les coefficients du développement (6.13) :

$$\tau(2) = 1,9618 \pm 0,0015 \quad \tau_{log}(2) = -0,1166 \quad (6.21)$$

Le tableau 6.12 contient les aires de la zone active de Dirichlet, calculées par la relation suivante :

$$S_{dir} = \frac{\ell_g^2}{\zeta(2, \ell_g)}$$

	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$
$\tau(2, \ell_g)$	2,0132	2,0038	1,9951	1,9883	1,9832	1,9794

TAB. 6.11 – Exposants de corrélation locaux $\tau(2, \delta)$ pour différentes générations à la plus petite échelle $\ell_g = (1/3)^g$.

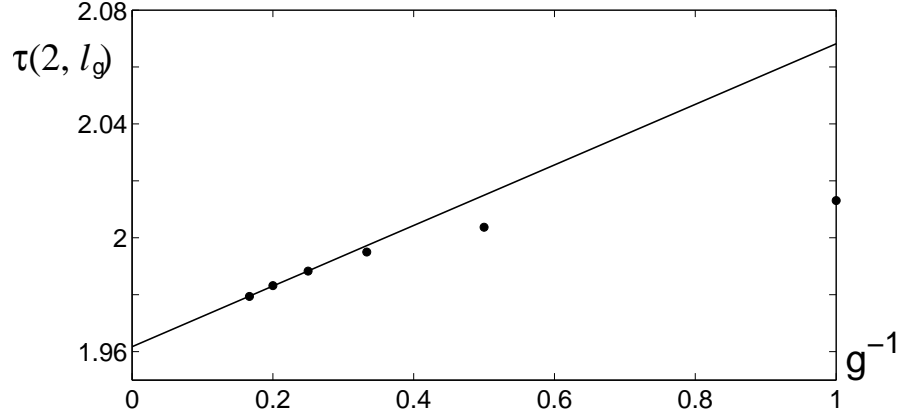


FIG. 6.12 – La droite de régression linéaire (6.13), avec $\tau(2) = 1,9618$ et $\tau_{log}(2) = -0,1166$ (ligne en trait plein), est en excellent accord avec les exposants de corrélation locaux du tableau 6.11 (cercles), à partir de la quatrième génération.

où ℓ_g est la longueur de l'arête de la plus petite face pour une génération donnée : $\ell_g = (1/3)^g$. On trouve une lente décroissance de ces valeurs lorsque l'ordre de génération g augmente.

Autres dimensions multifractales et spectre multifractal

Une fois la distribution $\{p_{k,\delta}\}$ obtenue pour l'échelle δ donnée, on peut étudier le comportement de n'importe quel moment $\zeta(q, \delta)$. A titre d'exemple, nous avons calculé les dimensions multifractales D_q de la mesure harmonique sur la surface de Von Koch cubique pour q compris entre 0,1 et 10,0 (voir tableau 6.13). La dépendance de D_q par rapport à q , montrée sur la figure 6.13, présente un comportement légèrement différent du cas bidimensionnel (comparer avec la figure 6.9).

La connaissance de la distribution $\{p_k\}$ permet également de calculer le spectre multifractal $f(\alpha)$ de la mesure harmonique sur la surface de Von Koch cubique. Comme précédemment, nous le calculons à l'aide du développement logarithmique (6.16), (6.17)

	$g = 1$	$g = 2$	$g = 3$	$g = 4$	$g = 5$	$g = 6$
S_{dir}	1,0146	1,0083	0,9839	0,9498	0,9120	0,8731
S_{tot}	1,4444	2,0864	3,0137	4,3531	6,2879	9,0825

TAB. 6.12 – Aires de la zone active de Dirichlet pour six premières générations de la surface de Von Koch cubique. L'aire totale est donnée pour comparaison.

q	D_q	q	D_q	q	D_q	q	D_q	q	D_q
0,1	2,1947	2,1	1,9590	4,1	1,9086	6,1	1,8515	8,1	1,8031
0,2	2,1630	2,2	1,9564	4,2	1,9059	6,2	1,8487	8,2	1,8012
0,3	2,1305	2,3	1,9538	4,3	1,9031	6,3	1,8459	8,3	1,7993
0,4	2,1010	2,4	1,9512	4,4	1,9004	6,4	1,8432	8,4	1,7974
0,5	2,0760	2,5	1,9487	4,5	1,8976	6,5	1,8405	8,5	1,7956
0,6	2,0556	2,6	1,9463	4,6	1,8947	6,6	1,8378	8,6	1,7939
0,7	2,0392	2,7	1,9438	4,7	1,8919	6,7	1,8352	8,7	1,7922
0,8	2,0260	2,8	1,9414	4,8	1,8890	6,8	1,8326	8,8	1,7905
0,9	2,0153	2,9	1,9390	4,9	1,8861	6,9	1,8301	8,9	1,7889
1,0	2,0065	3,0	1,9366	5,0	1,8832	7,0	1,8276	9,0	1,7873
1,1	1,9992	3,1	1,9342	5,1	1,8803	7,1	1,8251	9,1	1,7857
1,2	1,9929	3,2	1,9317	5,2	1,8774	7,2	1,8227	9,2	1,7842
1,3	1,9875	3,3	1,9293	5,3	1,8745	7,3	1,8203	9,3	1,7828
1,4	1,9827	3,4	1,9268	5,4	1,8716	7,4	1,8180	9,4	1,7813
1,5	1,9785	3,5	1,9243	5,5	1,8687	7,5	1,8157	9,5	1,7800
1,6	1,9746	3,6	1,9217	5,6	1,8658	7,6	1,8135	9,6	1,7786
1,7	1,9711	3,7	1,9192	5,7	1,8629	7,7	1,8113	9,7	1,7773
1,8	1,9678	3,8	1,9166	5,8	1,8600	7,8	1,8092	9,8	1,7760
1,9	1,9647	3,9	1,9140	5,9	1,8571	7,9	1,8071	9,9	1,7748
2,0	1,9618	4,0	1,9113	6,0	1,8543	8,0	1,8051	10,0	1,7736

TAB. 6.13 – Dimensions multifractales de la mesure harmonique sur la surface de Von Koch cubique.

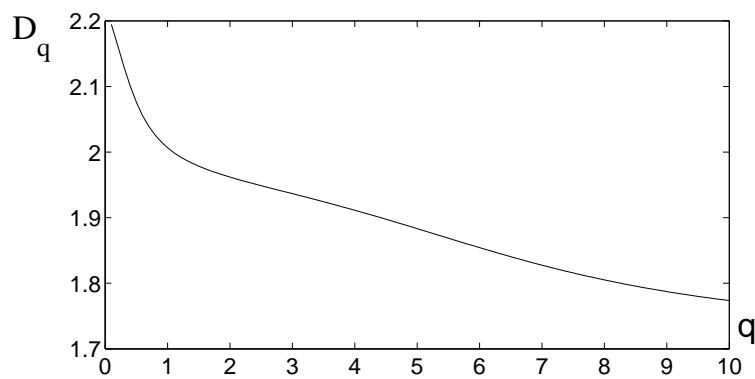


FIG. 6.13 – Dimensions multifractales de la mesure harmonique sur la surface de Von Koch cubique.

q	$\alpha(q)$	$f(q)$	q	$\alpha(q)$	$f(q)$	q	$\alpha(q)$	$f(q)$	q	$\alpha(q)$	$f(q)$
0,1	2,4625	2,2215	2,1	1,9290	1,8960	4,1	1,8248	1,5650	6,1	1,7083	0,9784
0,2	2,4259	2,2156	2,2	1,9247	1,8868	4,2	1,8184	1,5385	6,2	1,7042	0,9528
0,3	2,3504	2,1965	2,3	1,9204	1,8771	4,3	1,8120	1,5112	6,3	1,7002	0,9282
0,4	2,2654	2,1668	2,4	1,9161	1,8669	4,4	1,8055	1,4831	6,4	1,6965	0,9047
0,5	2,1893	2,1326	2,5	1,9117	1,8561	4,5	1,7990	1,4542	6,5	1,6931	0,8822
0,6	2,1287	2,0994	2,6	1,9072	1,8446	4,6	1,7926	1,4248	6,6	1,6898	0,8608
0,7	2,0831	2,0700	2,7	1,9026	1,8325	4,7	1,7861	1,3948	6,7	1,6867	0,8406
0,8	2,0500	2,0449	2,8	1,8979	1,8196	4,8	1,7797	1,3644	6,8	1,6839	0,8214
0,9	2,0250	2,0240	2,9	1,8931	1,8058	4,9	1,7734	1,3337	6,9	1,6813	0,8035
1,0	2,0065	2,0065	3,0	1,8881	1,7912	5,0	1,7671	1,3027	7,0	1,6789	0,7866
1,1	1,9924	1,9917	3,1	1,8830	1,7757	5,1	1,7610	1,2717	7,1	1,6766	0,7709
1,2	1,9813	1,9790	3,2	1,8778	1,7592	5,2	1,7550	1,2406	7,2	1,6746	0,7564
1,3	1,9723	1,9677	3,3	1,8724	1,7417	5,3	1,7491	1,2096	7,3	1,6728	0,7430
1,4	1,9648	1,9576	3,4	1,8669	1,7233	5,4	1,7433	1,1789	7,4	1,6711	0,7307
1,5	1,9583	1,9482	3,5	1,8613	1,7037	5,5	1,7377	1,1485	7,5	1,6696	0,7195
1,6	1,9525	1,9393	3,6	1,8555	1,6832	5,6	1,7323	1,1185	7,6	1,6682	0,7094
1,7	1,9473	1,9307	3,7	1,8496	1,6616	5,7	1,7271	1,0891	7,7	1,6671	0,7003
1,8	1,9424	1,9222	3,8	1,8435	1,6389	5,8	1,7221	1,0603	7,8	1,6660	0,6923
1,9	1,9378	1,9136	3,9	1,8374	1,6153	5,9	1,7173	1,0322	7,9	1,6651	0,6852
2,0	1,9334	1,9050	4,0	1,8311	1,5906	6,0	1,7127	1,0048	8,0	1,6643	0,6791

TAB. 6.14 – Spectre multifractal de la mesure harmonique sur la surface de Von Koch cubique.

sans terme de correction. La régression linéaire donne les valeurs $q(\alpha)$ et $f(\alpha)$ avec une bonne précision (tableau 6.14). La dépendance $f(\alpha)$ par rapport à α est montrée sur la figure 6.14. On voit un comportement légèrement différent vis-à-vis du cas bidimensionnel. A notre connaissance, il s'agit du premier calcul numérique suffisamment précis du spectre multifractal pour une fractale régulière en trois dimensions.

6.4.3 Précision de calcul

Nous allons maintenant revenir plus en détail sur la précision de nos calculs numériques. Afin de déterminer les barres d'erreur pour les exposants multifractals considérés, nous examinons leurs origines possibles. En utilisant des méthodes de type Monte Carlo, il est généralement très difficile d'augmenter la précision des résultats : l'erreur d'une approximation par M essais indépendants est de l'ordre de $M^{-1/2}$ d'après le théorème de la limite centrale. Par conséquent, si l'on considère un événement rare (par exemple, dont la probabilité est de l'ordre de 10^{-10}), il faut effectuer un nombre gigantesque d'essais pour évaluer cette probabilité avec une bonne précision. En particulier, il serait impossible d'utiliser la méthode de Monte Carlo pour construire l'opérateur d'auto-transport brownien (voir chapitre 2).

En fait, si l'on peut appliquer cette méthode à l'étude des propriétés multifractales de la mesure harmonique, c'est parce que l'on s'intéresse à ses caractéristiques *moyennes*. En effet, on ne calcule que les moments $\zeta(q, \delta)$ et l'entropie $\zeta_{ent}(\delta)$ de cette mesure à différentes échelles δ . Après avoir été moyennées, les erreurs stochastiques deviennent complètement

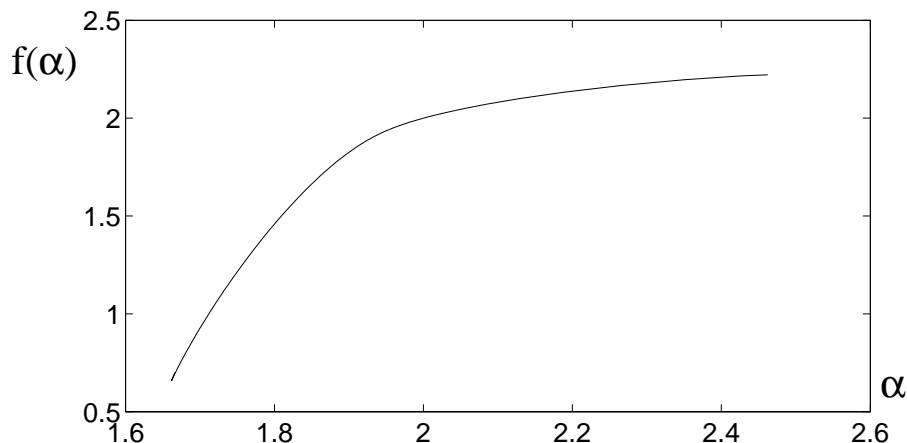


FIG. 6.14 – Spectre multifractal $f(\alpha)$ de la mesure harmonique sur la surface de Von Koch cubique.

négligeables. Plus précisément, la contribution des «petites» probabilités dont l'erreur est grande, est négligeable par rapport à la contribution des «grandes» probabilités dont l'erreur est petite. Notons que ce raisonnement ne s'applique pas au calcul des moments d'ordre négatif qui sont essentiellement dominés par les petites probabilités (dont l'erreur est grande). En étendant ce raisonnement, on peut voir que les moments d'ordre q positif, mais proche de 0, sont plus délicats à évaluer (voir ci-dessous).

Il est facile de vérifier ceci numériquement. Tout d'abord, comme les simulations deviennent de plus en plus difficiles lorsque l'on augmente l'ordre de génération, on peut se restreindre à examiner la dernière génération pour laquelle le calcul devait être le moins précis. On va s'intéresser au cas de la surface de Von Koch, le cas tridimensionnel étant le plus intéressant en pratique (la même vérification a été effectuée pour le cas bidimensionnel). La distribution de probabilités de premier contact pour la sixième génération a été calculée en utilisant $M = 10^{10}$ marcheurs aléatoires. Tous les essais étant indépendants, on peut les séparer en 10 groupes de 10^9 marcheurs. Le calcul des moments de la distribution des fréquences d'arrivée pour chaque groupe peut être considéré comme une mesure indépendante. Le tableau 6.15 montre ces mesures des valeurs de quelques moments particuliers pour 5 de ces groupes. On peut constater que les valeurs sont identiques à six chiffres significatifs près en ce qui concerne l'entropie $\zeta_{ent}(\ell_g)$ et au moins à quatre chiffres significatifs près en ce qui concerne le deuxième moment $\zeta(2, \ell_g)$. Pour comparaison, nous avons calculé le moment d'ordre $q = 0,1$ et le moment d'ordre $q = 5$. Dans le premier cas, l'exposant 0,1 augmente la contribution à l'erreur totale des probabilités les plus petites : on voit que le quatrième chiffre fluctue. Dans le deuxième cas, bien que l'exposant 5 atténue intégralement les erreurs provenant des petites probabilités, le cinquième moment devient sensible à la précision des autres probabilités qui contribuent. Par conséquent, on observe aussi une augmentation de l'erreur : le quatrième chiffre fluctue également. Cependant, si l'on s'intéresse aux dimensions multifractales locales, il faut prendre le logarithme des moments (divisé par le logarithme de ℓ_g et par $q-1$). Cette opération réduit l'erreur de manière importante (voir tableau 6.16). On obtient donc deux dimensions locales, $D_{0,1,\ell_g}$ et D_{5,ℓ_g} , avec cinq chiffres significatifs. On peut donc constater que, même dans les cas les plus difficiles avec q proche de 0 ou grand, la méthode de type Monte Carlo permet

	1	2	3	4	5	
$\zeta_{ent}(\ell_g)$	1.33456(6)	1.33456(9)	1.33456(8)	1.33456(9)	1.33456(8)	$\times 10^1$
$\zeta(2, \ell_g)$	2.156(140)	2.156(051)	2.156(082)	2.156(101)	2.156(162)	$\times 10^{-6}$
$\zeta(0,1, \ell_g)$	5.08(0322)	5.08(1443)	5.08(0766)	5.08(1067)	5.08(0760)	$\times 10^5$
$\zeta(5, \ell_g)$	8.11(6188)	8.11(0357)	8.11(2387)	8.11(1249)	8.11(5904)	$\times 10^{-23}$

TAB. 6.15 – Mesures indépendantes des valeurs de quelques moments particuliers. La dernière colonne donne le préfacteur des valeurs de la ligne correspondante.

	1	2	3	4	5
$D_{0,1,\ell_g}$	2.2146(29)	2.2146(66)	2.2146(44)	2.2146(54)	2.2146(43)
D_{5,ℓ_g}	1.9291(61)	1.9291(88)	1.9291(79)	1.9291(84)	1.9291(62)

TAB. 6.16 – Mesures indépendantes des valeurs de deux dimensions multifractales locales particulières.

d'obtenir des dimensions multifractales locales avec une très bonne précision.

Cependant, le calcul des dimensions multifractales D_q de la mesure harmonique de la vraie fractale mathématique (génération infinie) nécessite de faire tendre l'échelle δ vers 0. Comme nous l'avons vu précédemment, ce passage à la limite est le point le plus délicat sur le plan numérique. Or, l'utilisation de notre développement logarithmique permet de contourner ce problème. En effet, une fois négligées, les corrections d'ordre δ^α (qui sont des corrections exponentielles $e^{-\alpha'g}$ donc très rapidement décroissantes), il ne reste qu'une erreur *linéaire* en l'inverse du logarithme de l'échelle δ . En d'autres termes, en prenant la plus petite échelle $\delta = \ell_g$ pour une génération d'ordre g , on trouve une dépendance linéaire des exposants multifractals locaux par rapport à l'inverse de g . La régression linéaire permet ensuite de calculer les coefficients $\tau(q)$ et $\tau_{log}(q)$ de cette dépendance linéaire. Dans le cas bidimensionnel, nous avons utilisé les données des tableaux 6.3 et 6.4 pour les générations d'ordre g compris entre 5 et 10. Dans le cas tridimensionnel, nous avons pris les données des tableaux 6.9 et 6.11 pour les générations d'ordre g compris entre 4 et 6. Cette restriction tient à ce que la fractalité n'est pas bien établie pour les premières générations. Les valeurs numériques de la dimension d'information D_1 et de l'exposant de corrélation $\tau(2)$ sont données par les relations (6.12) et (6.14) pour le cas bidimensionnel et par les relations (6.20) et (6.21) pour le cas tridimensionnel. L'erreur a été évaluée de manière classique comme l'écart-type de cette interpolation linéaire (voir annexe A.8). On trouve que, pour la dimension d'information et l'exposant de corrélation, cette erreur est inférieure à 10^{-4} pour la courbe de Von Koch et la surface de Von Koch. Ce résultat numérique est bien illustré par les figures 6.5, 6.6, 6.11 et 6.12.

Bien que la régression linéaire montre la précision remarquable du développement logarithmique (sans terme de correction), elle ne permet pas d'évaluer des vraies barres d'erreur. Il faut se rappeler qu'une régression linéaire est effectuée afin de déterminer une dépendance linéaire à partir des données expérimentales avec un bruit stochastique. La droite de régression linéaire s'obtient après calcul d'une moyenne (voir l'annexe A.8), qui réduit ce bruit en permettant de l'évaluer. Dans notre cas, chaque dimension multifractale locale a été calculée avec une très bonne précision (voir ci-dessus) et, ce qui est encore plus important, le «bruit», représenté par le terme de correction dans le développement

logarithmique, n'est pas aléatoire.

Pour estimer les barres d'erreur, nous proposons le raisonnement suivant. Si l'on considère la dimension multifractale locale D_{q,ℓ_g} comme une fonction de $1/g$, le terme de correction se manifeste essentiellement aux petites valeurs de g , et se traduit par une légère courbure qui décroît exponentiellement lorsque g augmente (voir Fig. 6.5, par exemple). Bien que la contribution du terme correctif devienne négligeable par rapport à deux autres termes dans le développement logarithmique (6.8), elle peut être importante pour estimer les barres d'erreur. En effet, on peut considérer la série des droites $A_g^{(q)}(1/g) + B_g^{(q)}$ qui passent à travers les deux points successifs, $(1/g, D_{q,\ell_g})$ et $(1/(g+1), D_{q,\ell_{g+1}})$, lorsque g varie dans un intervalle choisi. Les coefficients $A_g^{(q)}$ et $B_g^{(q)}$ se calculent facilement :

$$A_g^{(q)} = \frac{D_{q,\ell_g} - D_{q,\ell_{g+1}}}{1/g - 1/(g+1)} \quad B_g^{(q)} = D_{q,\ell_g} - A_g^{(q)} (1/g)$$

Chacune de ces droites donne une valeur approchée de la dimension multifractale D_q (sa valeur $B_g^{(q)}$ en point $1/g$ égal à 0). Comme les dimensions locales suivent une dépendance presque linéaire à partir d'un certain g , on s'attend à ce que ces approximations $B_g^{(q)}$ soient proches de la dimension multifractale obtenue par la régression linéaire. Leur dispersion doit ainsi permettre d'estimer l'erreur de calcul.

On applique cette procédure d'abord au cas tridimensionnel. Nous rappelons que la régression linéaire a été effectuée pour les trois générations de la surface de Von Koch d'ordre g compris entre 4 et 6. On peut donc calculer les approximations $B_4^{(1)} \simeq 2,0068$ et $B_5^{(1)} \simeq 2,0061$. La dimension multifractale $D_1 = 2,0065$, donnée par l'expression (6.20), se trouve entre ces deux bornes. On obtient donc l'estimation de l'erreur : 0,0004. De la même manière, on détermine les approximations pour la dimension de corrélation, $B_4^{(2)} \simeq 1,9630$ et $B_5^{(2)} \simeq 1,9603$, d'où l'on trouve l'estimation de l'erreur de calcul : 0,0015.

Dans le cas bidimensionnel, nous avons effectué la régression linéaire pour les six générations de la courbe de Von Koch d'ordre g compris entre 5 et 10. Le calcul des approximations correspondantes $B_5^{(1)}, \dots, B_9^{(1)}$ pour la dimension d'information conduit à une erreur inférieure à 10^{-4} . La situation est identique pour la dimension de corrélation. On peut en conclure que, pour la courbe de Von Koch quadrangulaire, ces deux dimensions sont calculées avec une précision supérieure à 10^{-4} , ce qui nous donne des barres d'erreur de 0,0001. Notons qu'une analyse plus approfondie du développement logarithmique devrait permettre de justifier les arguments précédents sur le plan mathématique.

En conclusion, l'utilisation de la méthode des marches aléatoires rapides adaptées à la courbe de Von Koch quadrangulaire et à la surface de Von Koch concave, combinée au développement logarithmique conjectural, permet de calculer numériquement les exposants multifractals de la mesure harmonique avec une précision supérieure à 10^{-3} , en 2 et 3 dimensions.

6.5 Propriétés multifractales de la mesure harmonique étalée

Dans cette section, nous allons discuter les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée introduite au chapitre 3. Nous rappelons que cette mesure est induite par le mouvement brownien partiellement réfléchi comme la distribution de probabilités d'arrêt de ce mouvement sur la frontière. Du point de vue physique, cela correspond à l'absorption finale d'une particule diffusive sur cette frontière. Au chapitre 3, nous avons vu que, pour une frontière plane, la mesure harmonique étalée ressemble à la mesure harmonique si le point de départ du mouvement correspondant est suffisamment éloigné de la frontière. Lorsque l'on passe à une frontière irrégulière, la situation change considérablement. Rappelons que la mesure harmonique étalée a été introduite pour une frontière *lisse* (plus précisément, deux fois différentiable). En effet, la définition du mouvement brownien réfléchi, ainsi que toute l'analyse sous-jacente, nécessitent l'existence d'un *vecteur normal* sur la frontière. Par conséquent, on ne peut pas appliquer notre approche à une vraie fractale mathématique (génération infinie). Comme l'on ne sait pas si l'on peut étendre la définition de la mesure harmonique étalée à une vraie fractale, on est donc obligé de se restreindre à des générations finies (frontières préfractales). En revanche, la mesure harmonique peut être rigoureusement définie pour n'importe quelle frontière, même fractale [92].

A première vue, cet obstacle ne semble pas très important pour des applications pratiques. En effet, on ne s'intéresse généralement qu'à des générations finies des interfaces irrégulières pour lesquelles les deux mesures se définissent parfaitement. De plus, les simulations numériques (de type éléments finis ou Monte Carlo) ne peuvent en général être réalisées que pour des générations finies. On peut donc étudier les propriétés d'échelle de la mesure harmonique ainsi que de la mesure harmonique étalée. Cependant, la différence essentielle résidera dans l'interprétation des résultats obtenus. L'existence de la mesure harmonique pour une vraie fractale (génération infinie) justifie que les exposants multifractals calculés numériquement pour des générations finies aient comme limite les exposants multifractals de la génération infinie. Autrement dit, bien que l'on ne sache pas réaliser des simulations pour une génération infinie, on est certain que nos résultats numériques sont représentatifs des propriétés d'échelle de cette fractale. En revanche, pour la mesure harmonique étalée, l'existence de la limite n'est pas encore bien établie (voir la discussion plus détaillée dans la section 6.5.3). En étudiant les propriétés d'échelle de cette mesure pour des générations finies, l'on n'est donc pas assuré de tendre vers une limite raisonnable dans la limite des générations infinies. Dans la suite, nous présenterons d'abord nos résultats numériques, puis nous reviendrons sur leur interprétation.

6.5.1 Arguments qualitatifs

Nous allons maintenant exposer quelques arguments qualitatifs portant sur les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée sur une frontière préfractale. Ces arguments seront ensuite étayés par des simulations numériques.

Rappelons tout d'abord que la mesure harmonique étalée peut s'obtenir par l'effet d'étalement dû à la perméabilité finie de l'interface. Bien qu'il ne se produise en pratique qu'à partir d'une certaine valeur de la longueur Λ , l'effet d'étalement est formellement présente pour toute Λ strictement positive. Lorsqu'un marcheur aléatoire atteint

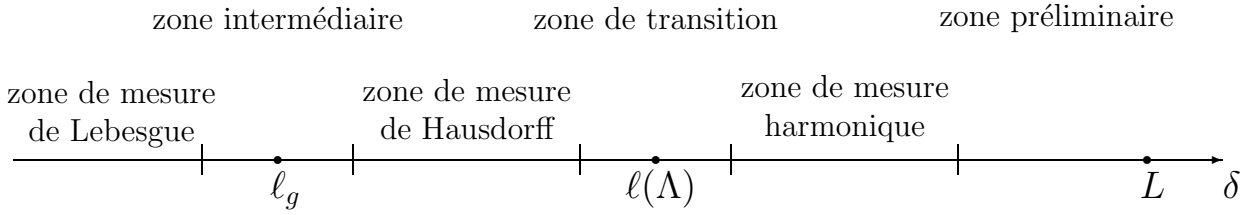


FIG. 6.15 – Représentation schématique des zones d'échelle de la mesure harmonique étalée.

la frontière, le mouvement ne s'arrête immédiatement, ce qui permet l'exploration d'une certaine région autour du point d'arrivée. Ce fait conduit à un *étalement* de la mesure harmonique. Au chapitre 3, nous avons défini *la région caractéristique d'absorption* comme l'intervalle curviligne sur la frontière $\partial\Omega$ centré au point de premier contact (point d'arrivée), à l'intérieur duquel le mouvement brownien partiellement réfléchi est absorbé avec probabilité $1/2$. Le résultat principal est que le périmètre curviligne L_{abs} de cet intervalle est toujours de l'ordre de la longueur physique Λ pour des courbes autosimilaires³. Nos arguments qualitatifs sont basés sur ce résultat.

Afin d'examiner un exemple précis, nous considérons la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$ (Fig. 5.4). Ces arguments qualitatifs s'étendent cependant à une fractale autosimilaire quelconque dans \mathbb{R}^2 . La génération $\partial\Omega_g$ d'une telle courbe de Von Koch de diamètre L est constituée de segments linéaires de longueur $\ell_g = (1/3)^g L$, le périmètre total L_{tot} de cette génération étant $L_{tot} = (5/3)^g L$. Comme précédemment, on utilise un recouvrement triangulaire $\{\Gamma_k^{(\delta)}\}$ dont le diamètre δ varie de ℓ à L (Fig. 6.4). La mesure harmonique étalée définie sur la courbe $\partial\Omega_g$ dépend du paramètre Λ et du point de départ x_0 . Si le point x_0 est suffisamment éloigné de la frontière, la dépendance par rapport à x_0 est négligeable. En revanche, le paramètre Λ joue un rôle important pour le périmètre de la région caractéristique d'absorption. A cette échelle, la mesure harmonique étalée peut être représentée par la distribution des probabilités d'absorption sur les éléments frontières :

$$p_{k,\delta}(\Lambda) = \omega_{x_0,\Lambda} \{ \partial\Omega \cap \Gamma_k^{(\delta)} \}$$

Nous allons étudier comment les moments $\zeta(q, \Lambda, \delta)$ de cette distribution varient dans un changement d'échelle δ .

Si la longueur Λ est inférieure à la longueur ℓ_g du plus petit segment de la courbe $\partial\Omega_g$, le mouvement brownien, arrivé sur un tel segment, sera en moyenne absorbé sur ce segment. Dans ce cas, la mesure harmonique étalée ne diffère presque pas de la mesure harmonique. Dans la situation opposée, si Λ excède le périmètre total L_{tot} de la génération $\partial\Omega_g$, toute la courbe absorbe le mouvement brownien partiellement réfléchi de façon presque uniforme. Dans ce cas, la mesure harmonique étalée se comporte comme la mesure de Hausdorff. Dans la suite, nous supposons que Λ est un paramètre fixe dont la valeur est comprise entre ℓ_g et L_{tot} .

Pour une courbe préfractale (génération finie), on peut calculer l'échelle de la région caractéristique d'absorption. Autrement dit, on cherche le diamètre d'une génération de la courbe fractale dont le périmètre est égal à Λ (la longueur du segment le plus petit est

³Notons que l'on peut construire des courbes pour lesquelles cette propriété n'est pas satisfaite (par exemple, des courbes spécifiques avec des fjords).

toujours ℓ). Le périmètre variant comme une loi de puissance du diamètre avec comme exposant la dimension fractale D_f , $L_{per} = \ell(L_{diam}/\ell)^{D_f}$, nous obtenons le diamètre (échelle) $\ell(\Lambda)$ de la région caractéristique d'absorption :

$$\ell(\Lambda) = \ell_g(\Lambda/\ell_g)^{1/D_f} = L(\Lambda/L)^{1/D_f}(\ell_g/L)^{1-1/D_f} \quad (6.22)$$

On peut maintenant appliquer la méthode des boîtes pour calculer les exposants multifractals locaux $\tau(q, \Lambda, \delta)$. Nous considérons les différentes zone d'échelle :

- **Zone de mesure de Lebesgue** : $\delta \ll \ell_g$.

A cette échelle, la génération finie $\partial\Omega_g$ peut être considérée comme une courbe lisse unidimensionnelle. Par conséquent, la mesure harmonique étalée présente le comportement de la mesure de Lebesgue :

$$\tau(q, \Lambda, \delta) \simeq q - 1 \quad \delta \ll \ell_g$$

- **Zone intermédiaire «Lebesgue-Hausdorff»** : $\delta \sim \ell_g$.

Cette zone n'est pas intéressante car la mesure harmonique étalée ne présente pas un comportement d'échelle stable. On peut aussi dire que la génération choisie g n'est pas suffisamment élevée par rapport à l'échelle δ pour que l'on puisse observer un comportement multifractal.

- **Zone de mesure de Hausdorff** : $\ell_g \leq \delta \leq \ell(\Lambda)$.

Après avoir rencontré la frontière pour la première fois, le mouvement brownien se reflète plusieurs fois, tout en restant essentiellement dans la région caractéristique d'absorption. En première approximation, cela signifie que les probabilités d'absorption sont distribuées uniformément sur cette région. Autrement dit, l'effet d'étalement implique que la mesure harmonique décrivant les probabilités d'arrivée est *étalée* par réflexions. En prenant deux valeurs voisines $\delta = (1/3)^n L$ et $\delta' = (1/3)^{n+1} L$, nous calculons les moments $\zeta(q, \Lambda, \delta')$:

$$\zeta(q, \Lambda, \delta') = \sum_{k'} \left(p_{k', \delta'}(\Lambda) \right)^q \approx \sum_k 5 \left(\frac{1}{5} p_{k, \delta}(\Lambda) \right)^q = (1/5)^{q-1} \zeta(q, \Lambda, \delta) \quad (6.23)$$

En supposant que le comportement des moments suit à une loi de puissance, on obtient les exposants multifractals locaux $\tau(q, \Lambda, \delta)$:

$$\tau(q, \Lambda, \delta) = \frac{\ln[\zeta(q, \Lambda, \delta)/\zeta(q, \Lambda, \delta')]}{\ln[\delta/\delta']} \approx (q-1) \frac{\ln 1/5}{\ln 1/3} = (q-1) D_f \quad \text{si } \ell_g \leq \delta \leq \ell(\Lambda)$$

Nous obtenons donc les exposants multifractals $\tau_\infty(q)$ de la mesure de Hausdorff qui est distribuée uniformément sur la courbe. Soulignons encore une fois que la relation (6.23) ne s'applique que pour l'échelle δ comprise entre ℓ_g et $\ell(\Lambda)$ où la région caractéristique d'absorption est grande par rapport au paramètre d'échelle δ . Notons enfin que les limites ℓ et $\ell(\Lambda)$ sont plutôt qualitatives. Pour être plus précis, il faut considérer une inégalité forte $\ell_g \ll \delta \ll \ell(\Lambda)$.

- **Zone de transition «Hausdorff-harmonique»** : $\delta \sim \ell(\Lambda)$

Cette zone, en revanche, présente un comportement d'échelle nouveau car elle cor-

respond à une transition entre deux mesures importantes : la mesure harmonique et la mesure de Hausdorff. Par conséquent, on ne peut pas associer une valeur «stable» $\tau(q, \Lambda)$ pour la mesure harmonique étalée à cette échelle mais seulement des exposants locaux $\tau(q, \Lambda, \delta)$. Nous allons montrer que la zone de transition correspond au comportement anormal de l'impédance spectroscopique discuté précédemment.

• **Zone de mesure harmonique** : $\delta \gg \ell(\Lambda)$.

Dans ce cas, la région caractéristique d'absorption est petite par rapport au périmètre d'une région de diamètre δ . A cette échelle, la mesure harmonique étalée est proche de la mesure harmonique définie sur une génération dont le segment minimal est de longueur δ . Si $\delta \ll L$, la mesure harmonique sur une telle génération présente les mêmes propriétés d'échelle qu'une vraie fractale $\partial\Omega_\infty$ (voir section 6.4) :

$$\tau(q, \Lambda, \delta) \simeq \tau(q) \quad \ell(\Lambda) \ll \delta \ll L$$

où $\tau(q)$ sont les exposants multifractals de la mesure harmonique.

L'analyse précédente a été basée sur la relation entre le paramètre d'échelle δ et le diamètre de la région caractéristique d'absorption $\ell(\Lambda)$. En particulier, on voit que les exposant locaux $\tau(q, \Lambda, \delta)$, qui dépendent formellement de Λ , δ et de la génération choisie g , sont complètement déterminés par cette relation. Par conséquent, on peut en déduire que les exposants multifractals locaux $\tau(q, \Lambda, \delta)$ ne dépendent que du rapport $\delta/\ell(\Lambda)$:

$$\tau(q, \Lambda, \delta) = \tau(q ; \xi) , \quad \xi = \ln(\delta/\ell(\Lambda)) \quad (6.24)$$

Le paramètre de réglage ξ dépend de δ , Λ et g . Par conséquent, le comportement d'échelle de la mesure harmonique étalée est complètement déterminé par ce paramètre ξ . En bref, la mesure harmonique étalée sur une génération finie $\partial\Omega_g$ de la courbe fractale autosimilaire possède trois zones principales⁴ où la mesure harmonique étalée se comporte différemment :

zone de mesure harmonique	$\xi \gtrsim 1$	$\ell(\Lambda) \ll \delta \ll L$
zone de transition	$\xi \sim 0$	$\ell(\Lambda) \sim \delta$
zone de mesure de Hausdorff	$\xi \lesssim -1$	$\ell(\Lambda) \gg \delta \gg \ell_g$

Les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée sont complètement décrites par la seule fonction $\tau(q ; \xi)$. Tandis que les propriétés d'échelle de la mesure harmonique et de la mesure de Hausdorff peuvent être caractérisées par les exposants multifractals $\tau(q)$, la description de la mesure harmonique étalée, objet mathématique plus complexe, nécessite quant à elle plus d'informations.

Paramètre de réglage

Le paramètre de réglage ξ joue un rôle important car il représente la dépendance des exposants multifractals par rapport au paramètre d'échelle δ , à la longueur Λ (périmètre de la région caractéristique d'absorption) et à l'ordre de génération g . En particulier, le paramètre de réglage ξ permet d'étudier leur influence sur les propriétés de la mesure harmonique étalée soit indépendamment, soit combinés.

⁴La zone de mesure de Lebesgue et la zone intermédiaire «Lebesgue-Hausdorff» sont hors de notre intérêt car elles ne présentent pas des particularités intéressantes.

Nous avons déjà mentionné que la mesure harmonique étalée présente un comportement variable à différentes échelles δ . Aux petites échelles, elle s'apparente à la mesure de Hausdorff, tandis que pour les grandes valeurs de δ , elle se rapproche de la mesure harmonique. Les limites naturelles $\ell_g \leq \delta \leq L$ impliquent :

$$\xi' \leq \xi \leq \xi'' \quad \text{avec} \quad \xi' = \frac{\ln(\ell_g/\Lambda)}{D_f}, \quad \xi'' = \frac{\ln(\ell_g/\Lambda)}{D_f} + \ln(L/\ell_g)$$

pour Λ et ℓ_g données.

La dépendance la plus intéressante est associée au paramètre Λ . En tant que paramètre physique déterminé par les phénomènes de transport, la longueur Λ peut varier dans une très large gamme. Si l'on considère Λ variant de 0 à l'infini, on peut reconstruire la fonction multifractale $\tau(q; \xi)$ sur tout l'axe réel des valeurs de ξ . En pratique, il suffit de prendre Λ variant de la longueur ℓ_g du plus petit segment jusqu'au périmètre total de la courbe L_{tot} . En effet, pour $\Lambda < \ell_g$, on retrouve le comportement de la mesure harmonique à toutes les échelles possibles, ce qui correspond à un plateau $\tau(q; \xi) \simeq \tau(q)$. De la même façon, pour $\Lambda > L_{tot}$, le comportement est celui de la mesure de Hausdorff, ce qui correspond à un plateau $\tau(q; \xi) \simeq D_f(q-1)$. Lorsque Λ passe de ℓ_g (ou 0) à L_{tot} (ou l'infini), on effectue ainsi une *transition continue* entre la mesure harmonique et la mesure de Hausdorff. La zone de transition n'est alors pas caractérisée par les seuls exposants multifractals $\tau(q)$, mais par toute la fonction multifractale $\tau(q; \xi)$.

On peut enfin examiner la dépendance de la mesure harmonique étalée par rapport à l'ordre g de génération. Pour Λ et δ fixés, une augmentation de g (ou diminution de ℓ) revient à faire croître le paramètre de réglage ξ . Par conséquent, la mesure harmonique étalée s'approche de plus en plus de la mesure harmonique. Ce résultat est assez naturel. En effet, les réflexions du mouvement brownien conduisent à l'étalement de la mesure harmonique sur une région caractéristique d'absorption dont le périmètre est proche de Λ . Cependant, dans la limite ' $g \rightarrow \infty$ ', la distance entre deux points distincts sur la courbe tend vers l'infini, c'est-à-dire que l'échelle de la région caractéristique d'absorption tend vers 0. Autrement dit, le mouvement brownien arrivé sur la courbe fractale est absorbé avec une probabilité 1 au voisinage infinitésimal du point d'arrivée. La mesure correspondante est donc exactement la mesure harmonique.

Nous en concluons que la limite où g tend vers l'infini, avec δ et Λ fixés, conduit à la mesure harmonique. On peut donc considérer cette limite comme l'extension naturelle de la mesure harmonique étalée sur des frontières vraiment fractales. Dans la sous-section 6.5.3, nous évoquerons une autre généralisation possible qui préserve les propriétés principales de la mesure harmonique étalée obtenues précédemment dans le cas des générations finies.

L'analyse précédente a été fondée sur l'hypothèse que la génération finie g est suffisamment élevée. En particulier, les zones de mesure harmonique et de mesure de Hausdorff doivent correspondre aux valeurs correctes des exposants multifractals. Cependant, les *premières* générations ne présentent pas un comportement multifractal *bien établi* (voir la section 6.4 pour l'étude de la mesure harmonique). Par conséquent, ses exposants locaux $\tau(q, \Lambda, \delta)$ peuvent présenter une dépendance supplémentaire par rapport à l'ordre g (en plus de celle qui apparaît à travers le paramètre de réglage ξ). La fonction multifractale $\tau(q; \xi)$ serait ainsi une caractéristique universelle des propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée pour toutes les générations sauf pour un nombre fini de premières générations ($g \geq g_0$). Les simulations numériques montrent que l'analyse précédente fonc-

tionne correctement à partir de $g_0 = 5$. Le rôle du comportement particulier correspondant aux premières générations est discuté dans la sous-section 6.5.4.

6.5.2 Simulations numériques

Dans cette sous-section, nous présentons les simulations numériques réalisées afin de justifier les arguments qualitatifs discutés précédemment.

Méthode de calcul

Pour un domaine complexe, on ne peut pas calculer la mesure harmonique étalée de façon analytique. On utilise alors de nouveau la méthode des marches aléatoires rapides adaptées à la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$. Cependant, pour pouvoir calculer la mesure harmonique étalée, certaines modifications techniques doivent être apportées. D'abord, on introduit un test d'absorption en tirant au hasard un nombre entre 0 et 1 : si celui-ci est inférieur à la probabilité d'absorption σ , le marcheur est absorbé, sinon il est réfléchi. Nous rappelons que la probabilité σ est liée à la longueur Λ par :

$$\sigma = (1 + \Lambda/a)^{-1} \quad (6.25)$$

La réflexion s'effectue avec un saut à distance a de la frontière. Dans ce dernier cas, le marcheur poursuit son déplacement. En répétant cet algorithme, on peut calculer la densité de probabilités d'absorption $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)$ sur la frontière. Si le paramètre a est suffisamment petit, cette densité est proche de la densité de la mesure harmonique étalée (voir chapitre 3). Notons que la diminution du paramètre a implique la diminution de la probabilité σ ce qui conduit à l'augmentation du temps de calcul. En effet, un marcheur aléatoire avec une probabilité d'absorption σ fait en moyenne $1/\sigma$ réflexions. Normalement, nous réalisons une série de calculs en faisant régulièrement décroître a . Lorsque la longueur de saut a devient inférieure à la longueur minimale ℓ_g , la densité $\omega_{x,\Lambda}^{(a)}(s)$ ne dépend presque plus de a . Dans ce cas, on peut dire que cette densité représente une bonne approximation de la densité de la mesure harmonique étalée.

Résultats numériques

Nous allons vérifier que la fonction multifractale $\tau(q ; \xi)$ de la mesure harmonique étalée est bien une caractéristique *intrinsèque* de cette mesure sur une géométrie donnée, indépendamment de la génération particulière g , du paramètre d'échelle δ et de la longueur Λ . C'est le résultat le plus important de cette section. Pour cela, nous calculons la densité de la mesure harmonique étalée pour différentes générations $g \in \{5, \dots, 8\}$. La longueur Λ représentant le périmètre d'absorption prend trois valeurs $\Lambda : L/1000, L/100, L/10$. En utilisant le recouvrement triangulaire, nous déterminons les moments $\zeta(q, \Lambda, \delta)$ de la mesure harmonique étalée à différentes échelles δ comprises entre $\ell_g = (1/3)^g L$ et $L/3$, soit $\delta_k = (1/3)^k L$ avec $k \in \{1, \dots, g\}$. Ce calcul nous donne les exposants locaux $\tau(q, \Lambda, \delta)$.

Pour la génération d'ordre g compris entre 5 et 8 et un paramètre Λ prenant une des valeurs $L/1000, L/100$ ou $L/10$, faire varier l'échelle δ permet de modifier le paramètre de réglage ξ grâce à la relation (6.24). Nous obtenons alors 12 courbes donnant les exposants locaux $\tau(2, \Lambda, \delta)$ en fonction de l'échelle δ . Si l'analyse précédente est correcte, toutes ces courbes, considérées comme fonctions de ξ , doivent reproduire une courbe unique

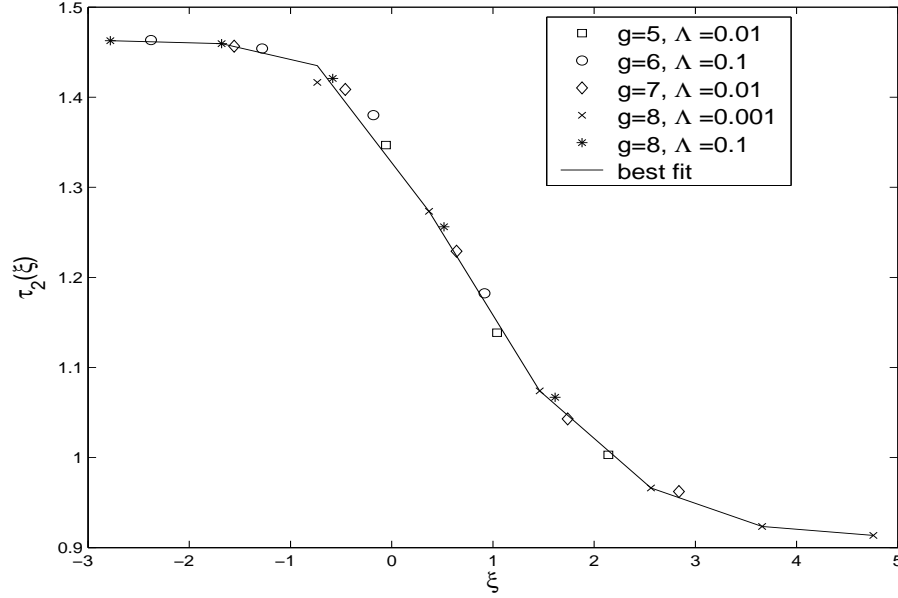


FIG. 6.16 – Exposants de corrélation locaux $\tau(2, \Lambda, \delta)$ de la mesure harmonique étalée pour différentes générations $g \in \{5, \dots, 8\}$ avec les trois valeurs $\Lambda : L/1000, L/100, L/10$. Toutes ces dépendances, considérées comme une fonction du paramètre de réglage $\xi = \ln(\delta/\ell(\Lambda))$, reproduisent la même courbe universelle $\tau(2; \xi)$, dite *fonction multifractale* de la mesure harmonique étalée.

$\tau(2; \xi)$. La figure 6.16 montre quelques-unes de ces courbes $\tau(2, \Lambda, \delta)$ dont la coïncidence remarquable justifie la validité de notre approche.

On peut aussi observer le comportement d'échelle prédit : pour les petites valeurs de ξ ($\xi < -1$), on observe un plateau : $\tau(2; \xi) \simeq \tau_H(2) \approx 1,465$, qui correspond à l'exposant de corrélation de la mesure de Hausdorff. Pour les grandes valeurs de ξ ($\xi > 4$), la fonction $\tau(2; \xi)$ décroît vers une valeur inférieure à 1 (voir la génération $g = 8$) en se rapprochant de l'exposant de corrélation de la mesure harmonique $\tau(2; \xi) \simeq \tau(2) \approx 0,8925$. Les simulations numériques confirment donc bien les arguments qualitatifs développés précédemment. En particulier, elles justifient l'introduction d'une seule fonction multifractale $\tau(q; \xi)$ pour décrire les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée.

6.5.3 Généralisation possible à des fractales mathématiques

Dans la sous-section 6.5.1, nous avons vu que, lorsque l'ordre de génération $\partial\Omega_g$ s'accroît, la mesure harmonique étalée se rapproche de la mesure harmonique d'une vraie fractale $\partial\Omega_\infty$. Ce comportement permet d'imaginer une généralisation triviale de la mesure harmonique étalée à des vraies fractales mathématiques : par définition, dans le cas d'une fractale mathématique (génération infinie) cette mesure s'identifie à la mesure harmonique. Cette définition immédiate n'est cependant pas complètement satisfaisante. En effet, une telle mesure ne dépend pas de la longueur Λ : ses propriétés d'échelle sont déterminées par les exposants multifractals $\tau(q)$ de la mesure harmonique au lieu de $\tau(q; \xi)$. Du coup, l'effet d'étalement qui était associé à cette mesure disparaît. Dans cette sous-section, nous proposons donc une approche alternative pour étendre la mesure

harmonique étalée à des vraies fractales mathématiques de façon *non triviale*.

De nouveau, nous construisons un mouvement brownien avec sauts sur une génération finie⁵ $\partial\Omega_g$ d'une fractale autosimilaire $\partial\Omega_\infty$. L'on fixe d'abord la longueur Λ et l'on considère une valeur $a \ll \Lambda$. Lorsque le mouvement brownien issu d'un point donné x_0 atteint la frontière $\partial\Omega_g$, il est soit absorbé avec la probabilité σ , soit réfléchi vers un point voisin à distance a avec la probabilité $1 - \sigma$. Le mouvement se poursuit jusqu'à absorption. Comme précédemment, la mesure harmonique étalée s'obtient comme limite lorsque a tend vers 0 de la distribution de probabilités d'absorption sur la frontière. Dans cette construction, la distance de saut a , la probabilité d'absorption σ et la longueur du plus petit segment ℓ_g tendent vers 0 simultanément (la limite $\ell_g \rightarrow 0$ correspond à la limite $g \rightarrow \infty$). La question importante est : comment ces paramètres tendent-ils vers 0 respectivement l'un à l'autre ? Pour des courbes régulières, nous avons utilisé la relation (6.25) entre a , σ et Λ . Cette relation implique une propriété importante : le paramètre Λ est le périmètre de la région caractéristique d'absorption. Si cette longueur est fixée, on obtient une limite triviale lorsque g tend vers l'infini (la mesure harmonique étalée tend simplement vers la mesure harmonique). En effet, le périmètre total L_{tot} de la génération $\partial\Omega_g$ croît rapidement lorsque $g \rightarrow \infty$, et donc la longueur curviligne entre deux points frontières tend vers l'infini ce qui empêche l'utilisation de la région caractéristique d'absorption. La seule longueur qui peut être fixée dans cette limite est alors le *diamètre* de la région caractéristique d'absorption. Nous allons par conséquent introduire un mouvement brownien avec sauts de telle façon que le paramètre Λ représente le *diamètre* $\ell(\Lambda)$ de la région caractéristique d'absorption. Si ℓ_{per} est le périmètre d'une génération de la courbe fractale dont ℓ_g est la plus petite longueur, son diamètre $\ell(\Lambda)$ vaut⁶ : $\ell(\Lambda) = \ell_g (\ell_{per}/\ell_g)^{1/D_f}$. Le périmètre moyen ℓ_{per} de la région caractéristique d'absorption est toujours donné par la relation $\ell_{per} \simeq a/\sigma$, ce qui implique :

$$\Lambda \simeq \ell_g (a/\ell_g)^{1/D_f} \sigma^{-1/D_f}$$

En prenant $a \simeq \ell$, nous obtenons finalement :

$$\sigma \simeq (a/\Lambda)^{D_f} \quad \text{lorsque } a \rightarrow 0 \quad (6.26)$$

En utilisant cette relation au lieu de (1.11), on définit un mouvement brownien avec sauts qui explore une région d'absorption dont le *diamètre* est de l'ordre de Λ . Par conséquent, la condition $\ell(\Lambda) \sim \Lambda$ est remplie *indépendamment* de la génération g . Cela signifie que l'on peut effectuer la limite $a \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow 0$ et $g \rightarrow \infty$ (ou $\ell_g \rightarrow 0$) afin de trouver une limite non triviale représentant la mesure harmonique étalée sur des frontières fractales. La mesure qui s'obtient dans cette limite⁷ se décrit par la même fonction multifractale

⁵Notons que cette construction peut être réalisée en utilisant n'importe quelle famille des courbes régulières qui rapprochent la fractale $\partial\Omega_\infty$. Par exemple, on peut utiliser les niveaux équipotentiels de la fonction de Green :

$$\partial\Omega_\alpha = \{x' \in \mathbb{R}^2 : G(x', x'') = \alpha\}, \quad (x'' \text{ est fixé})$$

Ces courbes sont analytiques et elles tendent vers $\partial\Omega_\infty$ lorsque $\alpha \rightarrow 0$.

⁶Soulignons que $\ell(\Lambda)$ est définie de la même façon que précédemment. En revanche, le sens du paramètre Λ est tout à fait différent : Λ est de l'ordre de $\ell(\Lambda)$ au lieu d'être de l'ordre de ℓ_{per} .

⁷Notons que l'existence de cette limite reste une question ouverte qui dépasse les limites de notre

$\tau(q ; \xi)$ définie dans le cas des générations finies. Le paramètre de réglage ξ est égal à $\ln(\delta/\Lambda)$. La présente généralisation est donc plus cohérente que la précédente. Notons que la relation (6.26) peut être considérée comme une formulation équivalente à la condition aux limites mixte pour des frontières qui sont de vraies fractales mathématiques.

6.5.4 Lien avec le comportement anormal de l'impédance spectroscopique

La mesure harmonique étalée a été introduite comme une description naturelle des probabilités d'absorption en présence des réflexions sur la frontière. Comme nous l'avons montré aux chapitres 3 et 4, cette mesure fournit un outil mathématique très utile pour l'étude des phénomènes de transport laplacien. Dans cette sous-section, nous allons discuter brièvement des conséquences physiques contenues dans les propriétés d'échelles de la mesure harmonique étalée. On va montrer, en utilisant nos arguments qualitatifs développés précédemment, que l'exposant β d'un comportement de déphasage constant de l'impédance spectroscopique peut être relié à l'exposant de corrélation de la mesure harmonique. Cette sous-section peut être considérée comme complémentaire de la section 4.6.

L'expression (4.8) relie l'impédance spectroscopique à la densité de la mesure harmonique étalée. Comme précédemment, on ne considère que des générations finies de la courbe fractale. Pour Λ petit, la mesure harmonique étalée reproduit le comportement d'échelle de la mesure harmonique, quel que soit Λ . On a donc :

$$Z_{sp}(\Lambda) \sim \frac{\Lambda}{DL_{dir}} \quad \text{avec} \quad L_{dir}^{-1} = \int_{\partial\Omega} \omega^2(s) ds$$

où L_{dir} est la longueur de la zone active de Dirichlet (voir section 6.4). Dans la limite $\Lambda \rightarrow \infty$, la mesure harmonique étalée devient la mesure de Hausdorff, d'où :

$$Z_{sp}(\Lambda) \sim \frac{\Lambda}{DL_{tot}}$$

où L_{tot} est le périmètre total.

Entre ces deux limites classiques, la zone de transition, correspondant au comportement anormal observé expérimentalement, donne :

$$Z_{sp}(\Lambda) \sim \frac{1}{DL} \left(\frac{\Lambda}{L_{tot}} \right)^\beta$$

avec un exposant β compris entre 0 et 1. Cette zone correspond au comportement d'échelle intermédiaire de la mesure harmonique étalée. Nous allons appliquer les méthodes précédentes pour étudier le comportement de l'impédance spectroscopique dans cette zone.

Considérons la somme suivante :

$$z(\Lambda, \delta) = \sum_k p_{k,\delta}(\Lambda) p_{k,\delta}(0)$$

étude. Si cette mesure existe, ses propriétés d'échelle doivent être décrites par la fonction multifractale $\tau(q ; \xi)$.

où $\{p_{k,\delta}(\Lambda)\}$ est la distribution de probabilités représentant la mesure harmonique étalée à l'échelle δ . D'après la relation (4.8), cette fonction $z(\Lambda, \delta)$ est équivalente à l'impédance spectroscopique $Z_{sp}(\Lambda) = (\Lambda/D) z(\Lambda, \delta)$. Elle dépend également du paramètre d'échelle δ , dépendance que nous allons étudier.

Comme pour les moments de la mesure harmonique étalée, on peut étudier le comportement d'échelle de $z(\Lambda, \delta)$ à paramètre Λ donné. Comme précédemment, nous supposons qu'il existe une loi de puissance telle que :

$$z(\Lambda, \delta) \sim \delta^{\gamma(\Lambda, \delta)} \quad (6.27)$$

avec un nouveau exposant $\gamma(\Lambda, \delta)$ qui peut dépendre de Λ et de δ . Notons que cet exposant ne coïncide pas avec la fonction multifractale de corrélation $\tau(2; \xi)$ de la mesure harmonique étalée, car la fonction $z(\Lambda, \delta)$ est le produit scalaire de deux mesures différentes, la mesure harmonique et la mesure harmonique étalée. Pour autant, on s'attend à obtenir de nouveau les trois régimes principaux :

- Régime de Dirichlet aux grandes échelles, lorsque la mesure harmonique étalée est proche de la mesure harmonique ; par conséquent, $z(\Lambda, \delta)$ est proche du deuxième moment $\zeta(2, \delta)$ de la mesure harmonique :

$$\gamma(\Lambda, \delta) \simeq \tau(2)$$

- Régime de Neumann aux petites échelles, lorsque la mesure harmonique étalée est proche de la mesure de Hausdorff. Dans ce cas, on s'attend à :

$$\gamma(\Lambda, \delta) \simeq D_f$$

- Régime fractal intermédiaire représentant une transition entre les deux régimes précédents.

En connaissant les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée, on peut constater que la fonction $\gamma(\Lambda, \delta)$ ne dépend que d'un seul paramètre de réglage, $\xi = \ln(\delta/\ell(\Lambda))$:

$$\gamma(\Lambda, \delta) = \gamma(\xi) \quad \text{avec} \quad \xi = \ln \left(\frac{\delta}{\Lambda^{1/D_f} \ell_g^{(1-1/D_f)}} \right) \quad (\text{ici } L = 1) \quad (6.28)$$

En prenant deux valeurs voisines Λ et Λ' , on réécrit (6.27) sous la forme :

$$\frac{z(\Lambda, \delta)}{z(\Lambda', \delta)} \simeq \delta^{\gamma(\Lambda, \delta) - \gamma(\Lambda', \delta)} = \exp \left[(\gamma(\xi) - \gamma(\xi')) \ln \delta \right]$$

D'autre part, pour un paramètre d'échelle δ fixe, on s'attend à la dépendance suivante par rapport à la longueur Λ :

$$\frac{z(\Lambda, \delta)}{z(\Lambda', \delta)} \simeq \left(\frac{\Lambda}{\Lambda'} \right)^{\beta_\delta - 1}$$

avec un certain exposant β_δ qui peut dépendre de δ . En identifiant ces deux expressions, nous obtenons :

$$\beta_\delta \simeq 1 + \left[\gamma(\xi) - \gamma(\xi') \right] \frac{\ln \delta}{\ln \Lambda / \Lambda'} \quad (6.29)$$

où ξ et ξ' sont liés à δ , Λ et Λ' par (6.28).

Pour des paramètres de réglage ξ et ξ' petits, la fonction $\gamma(\xi)$ reste très proche de D_f . La différence entre crochets est donc presque nulle, ce qui entraîne : $\beta_\delta = 1$. Nous avons ainsi retrouvé le régime de Neumann pour l'impédance spectroscopique. De manière similaire, quand ces deux paramètres ξ et ξ' sont grands, la fonction $\gamma(\xi)$ est proche de $\tau(2)$, d'où : $\beta_\delta = 1$. Cette valeur correspond au régime de Dirichlet.

Le comportement le plus intéressant correspond au régime fractal intermédiaire. Supposons pour l'instant que la fonction $\gamma(\xi)$ puisse être approchée dans ce régime par une fonction linéaire $\gamma(\xi) \simeq \gamma_0 + \gamma_1 \xi$. Le coefficient γ_1 est donné par les deux seuils ξ_{min} et ξ_{max} correspondant aux limites de Neumann et de Dirichlet (Fig.6.17) :

$$\gamma_1 \simeq \frac{D_f - \tau(2)}{\xi_{min} - \xi_{max}} = \frac{D_f - \tau(2)}{(1/D_f) \ln \Lambda_{min}/\Lambda_{max}} \quad (6.30)$$

A l'échelle δ , la longueur correspondant au segment «minimal» est égale à δ , et le périmètre correspondant est δ^{1-D_f} . On a donc $\Lambda_{min} \sim \delta$ et $\Lambda_{max} \sim \delta^{1-D_f}$. La substitution de ces relations dans (6.30) conduit à :

$$\gamma_1 \simeq \frac{D_f - \tau(2)}{\ln \delta}$$

Par conséquent :

$$\beta_\delta \simeq 1 - \gamma_1 \frac{\ln \delta}{D_f} \approx \frac{\tau(2)}{D_f}$$

Nous avons donc retrouvé la relation de Halsey et Leibig [62] entre l'exposant β de l'impédance spectroscopique, la dimension de corrélation $\tau(2)$ de la mesure harmonique et la dimension fractale D_f :

$$\beta = \frac{\tau(2)}{D_f} \quad (6.31)$$

Mais l'on peut encore poursuivre ce raisonnement. L'analyse précédente a été fondée sur l'hypothèse implicite que l'ordre de génération représentant la surface de travail est suffisamment élevé. En particulier, la relation (6.31) a été obtenue comme une interpolation linéaire entre deux régimes de Dirichlet et de Neumann *bien établis*. En pratique, cependant, on s'occupe normalement des premières générations d'une frontière fractale. Ainsi, la plupart des résultats (soit numériques, soit expérimentaux) ont été obtenus pour des générations comprises entre 1 et 4. Définie sur telles frontières, la mesure harmonique étalée présente des propriétés d'échelle *préfractales*, c'est-à-dire qu'elle possède déjà un comportement d'échelle, sans que les exposants aient atteint leurs valeurs limites théoriques. Par exemple, le deuxième moment de la mesure harmonique sur la *première* génération ne varie pas avec l'exposant de corrélation $\tau(2) = 0,8925$ comme on pourrait s'y attendre. Certaines valeurs locales de cet exposant (représentées dans le tableau 6.4) sont supérieures à 0,8925. De même, en étudiant le comportement de l'impédance spectroscopique pour les premières générations de la courbe fractale, on trouve un régime préfractal avec une valeur de l'exposant β supérieure à celle donnée par la relation (6.31). Pour tenter d'expliquer ces résultats, considérons encore une fois l'approximation linéaire de la fonction $\gamma(\xi)$ dans ce régime préfractal (pour les premières générations). Dans ce cas, la zone de mesure harmonique et, peut-être, la zone de mesure de Hausdorff ne sont pas

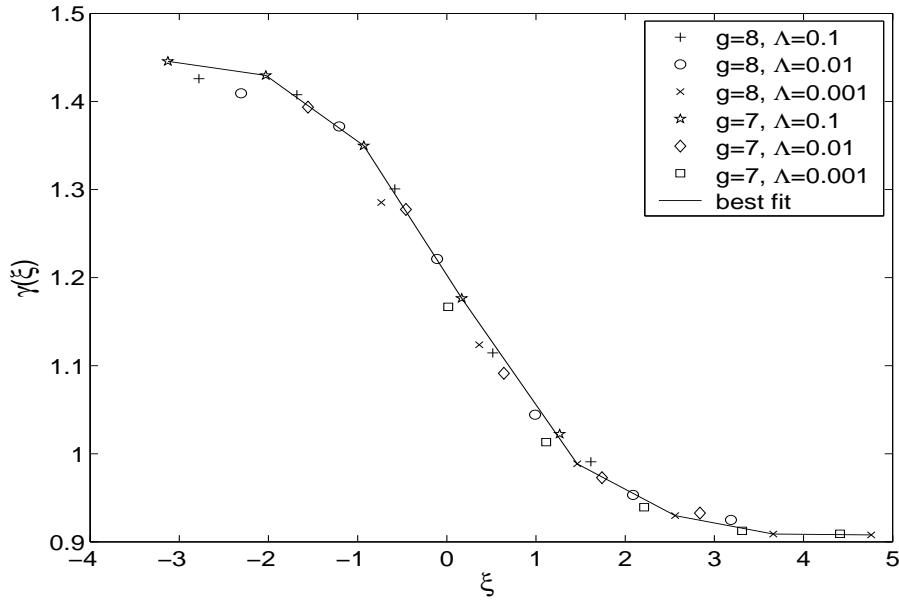


FIG. 6.17 – Fonction $\gamma(\xi)$ calculée pour les générations $g = 7$ et $g = 8$ de la courbe de Von Koch quadrangulaire. Six courbes correspondent aux valeurs différentes de Λ : $L/1000$, $L/100$, $L/10$, le paramètre $\xi = \ln(\delta/\ell(\Lambda))$ variant avec l'échelle $\delta_k = (1/3)^k L$, avec $k \in \{1, \dots, g\}$. Pour des raisons de clarté, nous ne montrons que les points de référence. On peut voir que ces points reproduisent la même courbe universelle $\gamma(\xi)$. On trouve également deux plateaux, $\gamma \simeq D_f$ et $\gamma \simeq \tau(2)$, qui correspondent aux régimes de Neumann et de Dirichlet pour l'impédance spectroscopique. Enfin, le régime fractal intermédiaire peut être approché par une fonction linéaire.

encore bien établies. La relation (6.30) doit être alors remplacée par une autre relation :

$$\gamma_1 \simeq \frac{\gamma(\xi_{min}) - \gamma(\xi_{max})}{(1/D_f) \ln \Lambda_{min}/\Lambda_{max}}$$

le numérateur étant égal à la différence entre les valeurs extrêmes des exposants en fonction de ξ . Comme cette différence est inférieure à $D_f - \tau(2)$, on trouve :

$$\beta_{app} \simeq 1 - \frac{\gamma(\xi_{min}) - \gamma(\xi_{max})}{D_f} \geq \frac{\tau(2)}{D_f}$$

En pratique, la zone de mesure de Hausdorff peut être obtenue même pour des générations faibles (par exemple, pour la deuxième génération). Par conséquent, on s'attend à avoir $\gamma(\xi_{min}) \simeq D_f$ et $\gamma(\xi_{max}) \simeq 1$ aux premières générations, ce qui implique :

$$\beta_{app} \approx \frac{1}{D_f} \quad (6.32)$$

On retrouve la relation (1.13) proposée par Le Méhauté et Crepy [101] pour la première fois (voir chapitre 1).

A la lumière des remarques précédentes, il n'est pas surprenant que les simulations numériques et les expériences physiques avec électrodes bloquantes aient confirmé la relation (6.32) (voir [125]). En effet, ces études ont été réalisées sur les premières générations d'une interface fractale qui présente un comportement *préfractal*. Par conséquent, la valeur de l'exposant β se trouve plus proche de l'expression (6.32) que de (6.31). En pratique, pour les premières générations, l'exposant β dépend du choix de la génération, et peut varier de 1 à $\tau(2)/D_f$. Pour les générations plus élevées, cette dépendance s'estompe, et l'exposant β est déterminé par la relation (6.31).

6.6 Conclusion

La mesure harmonique, qui caractérise l'accessibilité d'une frontière par le mouvement brownien, joue un rôle central dans la description de nombreux processus physiques et chimiques, parmi lesquels les phénomènes de croissance et de transport laplacien. Lorsqu'elle est définie sur une fractale régulière, cette mesure possède des propriétés multifractales : ses moments varient avec l'échelle δ selon des lois de puissance dont les exposants sont appelés *multifractals*. En particulier, la longueur de la zone active de Dirichlet varie avec un exposant $1 - \tau(2)$, $\tau(2)$ étant l'exposant de corrélation de la mesure harmonique.

Afin d'étudier par simulations numériques les propriétés de cette mesure, la méthode des marches aléatoires rapides a été adaptée pour la courbe de Von Koch quadrangulaire (de dimension fractale $D_f = \ln 5 / \ln 3$) et pour la surface de Von Koch cubique concave (de dimension fractale $D_f = \ln 13 / \ln 3$). La structure hiérarchique de ces frontières particulières a permis de mettre au point un algorithme très efficace. En particulier, cette méthode a été employée pour déterminer la densité de la mesure harmonique jusqu'à la dixième génération de la courbe de Von Koch quadrangulaire et jusqu'à la sixième génération de la surface de Von Koch cubique. En faisant varier l'échelle δ , nous avons étudié le comportement des moments $\zeta(q, \delta)$ et de l'entropie $\zeta_{ent}(\delta)$, qui conduit aux exposants multifractals locaux $\tau(q, \delta)$ et à la dimension d'information locale $D_{1, \delta}$. L'intro-

duction du développement logarithmique permet d'obtenir les valeurs $\tau(q)$ et D_1 des exposants multifractals et de la dimension d'information de la mesure harmonique pour une vraie fractale mathématique (génération infinie). De plus, ces valeurs limites sont obtenues avec une très bonne précision (au moins trois chiffres significatifs). La valeur de la dimension d'information de la mesure harmonique de la courbe de Von Koch est ainsi trouvée égale à 1,000(0), en accord avec le théorème de Makarov ($D_1 = 1$ pour tout ensemble simplement connecté dans le plan). Nous avons déterminé différents exposants multifractals comme, par exemple, l'exposant de corrélation $\tau(2)$ trouvé égal à 0,892(5). En comparant cette approche avec une autre méthode fréquemment utilisée, la méthode des boîtes, nous avons montré la précision de cette dernière est très nettement inférieure.

Le cas tridimensionnel, plus intéressant encore car plus réaliste dans la perspective d'applications à des cas physiques, présente de grandes difficultés tant sur les plans analytique que numérique. En utilisant la méthode des marches aléatoires rapides pour la surface de Von Koch cubique concave, nous avons étudié la mesure harmonique sur cette frontière. Le développement logarithmique a permis d'obtenir les exposants multifractals avec une très bonne précision. En particulier, la dimension d'information a été trouvée égale à 2,006(5) et l'exposant de corrélation égal à 1,961(8). On peut en conclure que, du point de vue de transport laplacien, la différence entre la surface de Von Koch cubique et une surface lisse est très faible (pour une surface lisse, ces deux dimensions sont égales : $D_1 = D_2 = 2$).

Le lien étroit entre l'impédance spectroscopique de l'électrode de travail et la mesure harmonique étalée suggère d'étudier les propriétés d'échelle de cette mesure sur des frontières autosimilaires afin d'éclairer le comportement anormal de l'impédance dans le cas d'interface irrégulière. En utilisant la notion de région caractéristique d'absorption, nous avons obtenu que la mesure harmonique étalée définie pour une génération finie d'une fractale présente une transition *continue* entre le comportement de la mesure harmonique (grandes échelles δ ou petites valeurs de Λ) et le comportement de la mesure de Hausdorff (petites échelles δ ou grandes valeurs de Λ), avec un paramètre variable Λ . De plus, les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée peuvent être complètement décrites par une fonction multifractale $\tau(q ; \xi)$ dont les dépendances par rapport au paramètre d'échelle δ , la longueur Λ et l'ordre de génération g peuvent être synthétisées en un seul paramètre de réglage ξ . Par conséquent, cette fonction multifractale peut être considérée comme une caractéristique *intrinsèque* de la mesure harmonique étalée sur une fractale donnée. La fonction $\tau(q ; \xi)$ joue le même rôle que les exposants multifractals pour la mesure harmonique et la mesure de Hausdorff. Les simulations numériques réalisées pour les différentes générations de la courbe de Von Koch quadrangulaire ont confirmé notre résultat. Le fait que la dépendance de la fonction multifractale $\tau(q ; \xi)$ par rapport à l'ordre g d'une génération particulière se manifeste au travers du seul paramètre ξ , permet de proposer une généralisation non triviale de la mesure harmonique étalée à des frontières qui sont de vraies fractales mathématiques.

Le régime fractal intermédiaire de la mesure harmonique étalée correspond au comportement anormal de l'impédance. En utilisant les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée, nous avons donc étudié le comportement de l'impédance. Une approximation linéaire sur l'exposant $\gamma(\Lambda, \delta)$ permet ainsi d'aboutir à une relation (6.31) donnant l'exposant β . Nous avons de plus démontré que la valeur théorique de β prédite par Halsey et Leibig ne peut être atteinte que pour des générations relativement élevées. Les ordres

de générations moins élevés rencontrés en pratique expliquent certains désaccords trouvés dans la littérature ([62] et [125]). En effet, pour des générations plus faibles, le comportement anormal n'est pas encore bien établi, et l'on peut obtenir, en principe, des valeurs de β comprises entre 1 et $\tau(2)/D_f$. La valeur théorique simplifiée $\beta = 1/D_f$ semble être en fait la meilleure estimation dans le cas des premières générations. Si l'on augmente l'ordre de génération plus avant, on obtient finalement un comportement fractal bien établi, avec $\beta = \tau(2)/D_f$.

Chapitre 7

Etude expérimentale d'une électrode de Von Koch

La théorie de la double couche a été développée par Halsey et Leibig afin d'expliquer par le biais de la géométrie le comportement anormal observé en spectroscopie d'impédance. Une analogie formelle entre les descriptions mathématiques du potentiel électrique dans un électrolyte et de la diffusion stationnaire permet ensuite d'étendre les résultats obtenus dans ce cadre à d'autres phénomènes de transport laplacien. On peut ainsi en étudier les conséquences directes en physiologie (échange gazeux dans les poumons) ou en pétrochimie (catalyse hétérogène). Pour autant, l'électrochimie demeure actuellement le domaine le plus accessible à une approche expérimentale simple de mise en œuvre.

Ce chapitre est consacré à une étude expérimentale de l'impédance spectroscopique d'une électrode irrégulière. Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec nos simulations numériques, nous avons choisi l'électrode dont la frontière est une surface de Von Koch convexe de dimension fractale $D_f = \ln 13 / \ln 3$. Il faut en premier lieu souligner que cette étude expérimentale a pour objectif double de confronter théorie et expérience mais aussi d'apporter une *illustration* physique des difficultés que l'on peut rencontrer lorsque l'on tente d'appliquer une approche théorique à des phénomènes réels. Nous allons voir que la seule prise en compte de l'irrégularité géométrique ne suffit pas à décrire dans sa totalité le transport électrique à travers une électrode de travail. En revanche, si l'on modifie la décomposition spectrale afin de tenir compte de l'impédance surfacique mesurée, il est possible de retrouver les données expérimentales par notre approche. Ces résultats préliminaires, même s'ils ne constituent une justification expérimentale exhaustive de nos simulations numériques, représentent cependant un premier pas dans l'application des concepts développés dans ce mémoire à des cas réels.

La section 7.1 présente une tentative d'application directe de notre approche théorique à une électrode idéalisée. La section 7.2 décrit la partie expérimentale : préparation des échantillons et technique de mesure. Les résultats expérimentaux sont ensuite présentés et discutés dans la section 7.3. Enfin, la dernière partie s'efforce de dégager des conclusions de cette approche expérimentale.

7.1 Electrode idéalisée : prédictions théoriques

Nous allons tout d'abord décrire le comportement de l'impédance d'une électrode *idéalisée* dans notre approche théorique afin de le confronter par la suite à nos mesures expérimentales.

Rappelons que l'impédance Z_{cell} est introduite comme la réponse linéaire de notre système à une petite perturbation. Plus précisément, l'application d'un potentiel alternatif $V(t) = V_0 e^{-i\omega t}$ entre deux électrodes, placées dans un électrolyte, induit un courant électrique $I(t) = I_0 e^{-i\omega t}$ dont l'amplitude I_0 est proportionnelle à l'amplitude V_0 avec un coefficient $Z_{cell}^{-1}(\omega)$ dépendant de la fréquence ω . La présence d'éléments capacitifs conduit à un certain déphasage du courant par rapport au potentiel, qui peut être pris en compte au travers d'une impédance complexe.

Bien qu'a priori symétriques, les deux électrodes sont considérées différemment. Comme l'on s'intéresse en général à l'impédance d'une seule électrode (l'électrode de travail), on essaie de diminuer la contribution de l'autre électrode (contre-électrode), en la réalisant dans un métal de très faible résistance. Dans notre approche théorique, on supposera cette résistance nulle.

Rappelons également que la théorie de la double couche de Halsey et Leibig ne considère que le transport électrique (dû au champ électrique) et néglige le transport diffusif des ions dans l'électrolyte. Par conséquent, cette théorie ne s'applique qu'à des électrodes (quasi)bloquantes dont la résistance est très grande (voir chapitre 1). Notre approche théorique est aussi limitée par cette contrainte *physique*. Le choix du métal de l'électrode de travail est donc important si l'on veut pouvoir comparer théorie et expérience. Etant très inertes, les métaux nobles comme l'or et le platine fournissent de bonnes électrodes bloquantes. Parmi les métaux moins chers, on utilise fréquemment le nickel. Dans la suite, nous verrons que le laiton lui-aussi peut être employé.

Au chapitre 4, nous avons vu que notre approche théorique s'appliquait également à une électrode quasi-bloquante, caractérisée par une grande résistance surfacique r . En effet, si l'on note γ la capacité surfacique de la double couche près de l'électrode de travail, il suffit de remplacer la longueur $\Lambda = r/\rho$ par un paramètre complexe $\Lambda = \zeta/\rho$, où ζ est l'impédance surfacique :

$$\zeta = \frac{1}{-i\omega\gamma + 1/r} \quad (7.1)$$

La substitution de ce paramètre complexe dans l'expression (4.11) conduit à une impédance complexe¹ de l'électrode de travail :

$$Z(\omega) = \left(\rho \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha}(\mu_{\alpha} + \rho/r)}{(\mu_{\alpha} + \rho/r)^2 + (\omega\gamma\rho)^2} \right) + i \left(\rho \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha}(\omega\gamma\rho)}{(\mu_{\alpha} + \rho/r)^2 + (\omega\gamma\rho)^2} \right) \quad (7.2)$$

¹Pour plus de simplicité, nous considérons l'impédance effective qui coïncide avec l'impédance spectroscopique lorsque la contre-électrode se trouve à l'infini. Cependant, cette condition n'est pas satisfaite dans une expérience réelle (la contre-électrode est toujours à distance finie et parfois proche de l'électrode de travail). Par conséquent, l'expression (7.2) ne fournit qu'une approximation de l'impédance spectroscopique. La prise en compte de la résistance R de l'électrolyte permet de revenir à l'expression exacte (4.10). On peut également considérer la décomposition spectrale de l'admittance de la cellule.

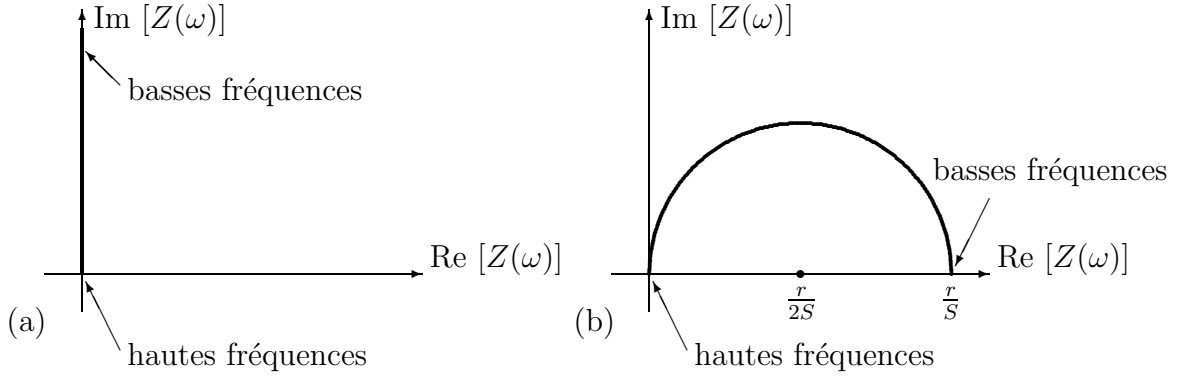


FIG. 7.1 – Diagramme de Nyquist pour une électrode plate : (a) parfaitement bloquante (de résistance r infinie) ; (b) quasi-bloquante (de résistance r finie).

Electrode plate

Pour une électrode plate, le seul mode contribuant à l'impédance est le mode distribué uniformément ($\mu_0 = 0$ et $F_0 = S^{-1}$, S étant l'aire de cette électrode) et l'on retrouve :

$$\operatorname{Re} [Z_{\text{plate}}(\omega)] = \frac{r}{S} \frac{1}{1 + (\omega\gamma r)^2} \quad \operatorname{Im} [Z_{\text{plate}}(\omega)] = \frac{r}{S} \frac{\omega\gamma r}{1 + (\omega\gamma r)^2} \quad (7.3)$$

Dans le cas d'une électrode parfaitement bloquante (de résistance r infinie), on obtient donc une droite verticale dans le plan complexe (Fig. 7.1a). Si la résistance r est finie (électrode quasi-bloquante), on trouve un demi-cercle, centré au point $(r/2S, 0)$ de rayon $r/2S$ (Fig. 7.1b). Le point $(0,0)$ correspond à la limite des hautes fréquences, tandis que, dans la limite des basses fréquences, l'impédance complexe tend vers le point $(r/S, 0)$ dans le plan complexe. Notons que, lorsque la résistance r s'accroît, le rayon du demi-cercle augmente également. Formellement, la droite verticale à $r = \infty$ correspond à un demi-cercle de rayon infini.

En réalité, on ne trouve jamais d'électrodes parfaitement bloquantes dont la résistance surfacique r serait infinie. Cependant, si cette résistance est très grande, on ne peut pas dans une expérience visualiser la partie droite du demi-cercle. En effet, le sommet du demi-cercle correspond à la condition $\omega\gamma r = 1$, et donc à une fréquence $\omega_s = (\gamma r)^{-1}$. Comme la capacité de la double couche est généralement de l'ordre de quelques dizaines de $\mu F \cdot cm^{-2}$, il est facile de trouver une résistance telle que la fréquence ω_s soit inférieure à la fréquence minimale accessible à un appareil de mesure (par exemple, dans les mesures expérimentales que nous avons effectué, cette fréquence minimale est de l'ordre de quelques mHz). En résumé, pour la gamme de fréquences qui nous intéressent, la résistance surfacique d'une électrode *quasi-bloquante* doit être suffisamment grande pour satisfaire en permanence la condition $\omega\gamma r \gg 1$.

Electrode parfaitement bloquante

Pour une électrode irrégulière, on n'obtient ni une droite verticale, ni un demi-cercle. Si l'on considère une électrode parfaitement bloquante, l'expression (7.2) s'écrit de manière

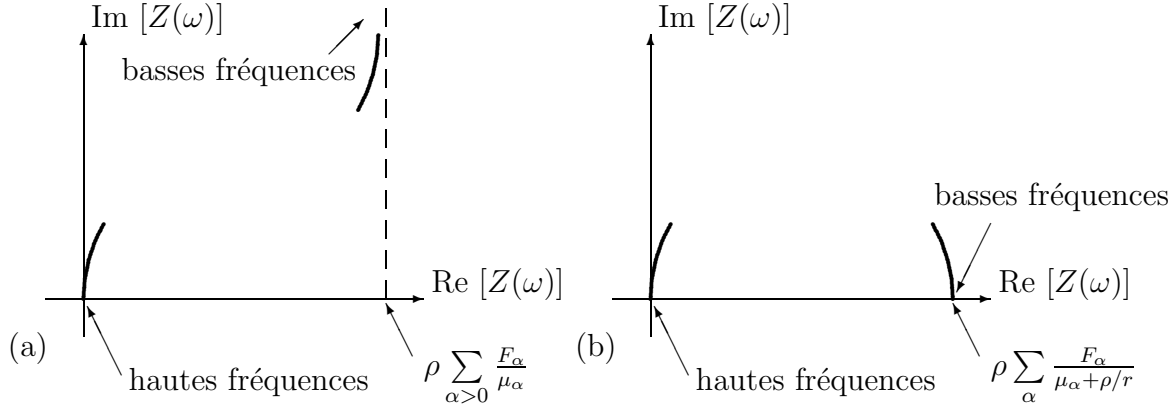


FIG. 7.2 – Diagrammes de Nyquist typiques pour une électrode irrégulière : (a) parfaitement bloquante (de résistance r infinie) ; (b) quasi-bloquante (de résistance r finie). On ne présente que les deux limites asymptotiques car la partie intermédiaire peut varier selon la géométrie de l'électrode de travail.

un peu plus simple :

$$Z(\omega) = \left(\rho \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha} \mu_{\alpha}}{\mu_{\alpha}^2 + (\omega \gamma \rho)^2} \right) + i \left(\rho \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha} (\omega \gamma \rho)}{\mu_{\alpha}^2 + (\omega \gamma \rho)^2} \right) \quad (7.4)$$

Le développement de cette expression dans la limite des basses fréquences conduit à :

$$\operatorname{Re} [Z(\omega)] = \left(\rho \sum_{\alpha>0} \frac{F_{\alpha}}{\mu_{\alpha}} \right) + O(\omega^2) \quad \operatorname{Im} [Z(\omega)] = \frac{1}{\omega \gamma S_{tot}} + O(\omega) \quad (\omega \rightarrow 0)$$

On trouve donc une asymptote verticale, situé au point $R_{bas} = \rho \sum_{\alpha>0} F_{\alpha} \mu_{\alpha}^{-1}$. Dans la limite des hautes fréquences, on obtient :

$$\operatorname{Re} [Z(\omega)] = \frac{\rho}{(\omega \gamma \rho)^2} \left(\sum_{\alpha} F_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) + O(\omega^{-4}) \quad \operatorname{Im} [Z(\omega)] = \frac{1}{\omega \gamma S_{dir}} + O(\omega^{-2}) \quad (\omega \rightarrow \infty)$$

L'impédance complexe tend alors vers 0 (S_{dir} est l'aire de la zone active dans la limite de Dirichlet). De plus, on voit que le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle diverge linéairement avec ω dans cette limite. Par conséquent, la tangente au point (0,0) est verticale. Le diagramme typique de Nyquist pour une électrode parfaitement bloquante est présenté sur la figure 7.2a.

Electrode quasi-bloquante

Si la résistance de l'électrode de travail n'est pas nulle, on obtient le comportement asymptotique de l'impédance en développant l'expression (7.4) dans la limite des basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$) :

$$\operatorname{Re} [Z(\omega)] = \left(\rho \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha}}{\mu_{\alpha} + \rho/r} \right) + O(\omega^2) \quad \operatorname{Im} [Z(\omega)] = \omega \sum_{\alpha} \frac{F_{\alpha} (\gamma \rho^2)}{(\mu_{\alpha} + \rho/r)^2} + O(\omega^3)$$

et dans la limite des hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$) :

$$\operatorname{Re} [Z(\omega)] = \frac{\rho}{(\omega\gamma\rho)^2} \left(\sum_{\alpha} F_{\alpha}(\mu_{\alpha} + \rho/r) \right) + O(\omega^{-4}) \quad \operatorname{Im} [Z(\omega)] = \frac{1}{\omega\gamma S_{dir}} + O(\omega^{-2})$$

On voit donc que le comportement de l'impédance dans la limite des hautes fréquences ne dépend presque pas du caractère infini ou non de la résistance de l'électrode de travail. Au contraire, la limite des basses fréquences est très sensible à cette condition. Le diagramme typique de Nyquist pour une électrode quasi-bloquante (Fig. 7.2b) correspondant à une courbe dans le demi-plan supérieur partant de l'axe réel et revenant sur l'axe réel, peut présenter un comportement complexe de l'impédance (par exemple, celui de déphasage constant).

Notons que la résistance finie r de l'électrode de travail ne se manifeste que par le biais de faibles corrections ρ/r aux valeurs propres μ_{α} de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. Généralement, ces corrections sont négligeables pour μ_{α} avec $\alpha > 0$. En revanche, si la valeur propre μ_0 est nulle, la correction à cette valeur devient importante car elle change profondément le comportement de l'impédance aux basses fréquences. En réalité, cependant, la contre-électrode est toujours à distance finie et la valeur μ_0 est donc strictement positive (voir chapitre 4).

Dans ce qui va suivre, nous allons décrire les électrodes de travail, la technique de mesure, ainsi que les résultats expérimentaux que nous comparerons à la description théorique.

7.2 Mesure expérimentale de l'impédance

L'étude expérimentale présentée dans cette section a été réalisée au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (CECM) de Vitry-sur-Seine (CNRS) sous la direction de Madame E. Chassaing.

7.2.1 Electrodes étudiées

Pour notre étude expérimentale, nous considérons les deux premières générations de la surface de Von Koch convexe de dimension fractale $D_f = \ln 13 / \ln 3$.

La réalisation pratique de la deuxième génération a posé quelques difficultés. D'une part, la présence de trous carrés rend difficile la fabrication d'une électrode métallique monobloc (voir la photo de droite sur la figure 7.3). D'autre part, l'assemblage de l'électrode à partir de blocs individuels nécessite une grande précision de fabrication afin d'obtenir un contact parfait entre les différents blocs sans laisser subsister des cavités qui pourraient être remplies par l'électrolyte. Pour cette raison, nous avons utilisé deux types d'électrodes pour pouvoir comparer les mesures expérimentales de l'impédance : des électrodes *métalliques assemblées* et des électrodes *métallisées*.

Les deux électrodes métalliques en laiton ont été fabriquées au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée par P. Bujard et C. Vasseur :

1. La première génération est constituée d'un seul bloc métallique, consistant en une plaque carrée de côté 2,7 cm et d'épaisseur 0,2 cm avec un cube de côté 0,9 cm au

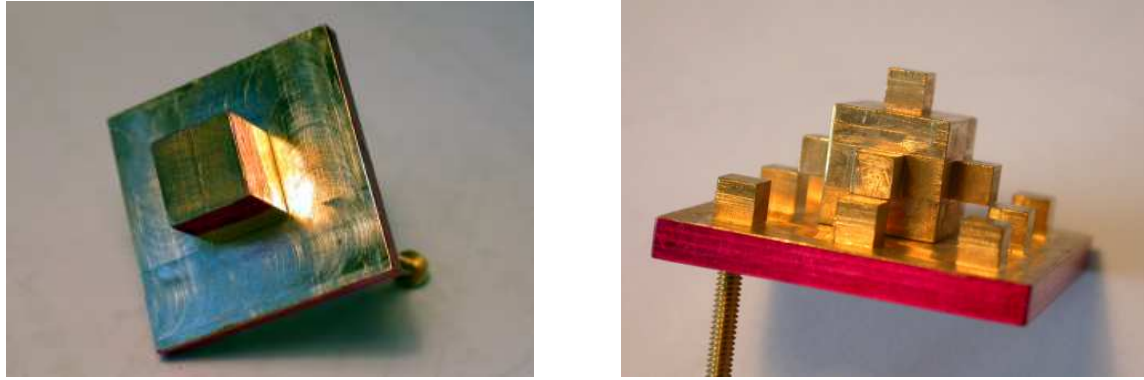


FIG. 7.3 – Photo des deux électrodes en laiton correspondant à la première génération (à gauche) et à la deuxième génération (à droite) de la surface de Von Koch convexe.

centre (Fig. 7.3). L'aire totale S_{tot} est égale à $10,53 \text{ cm}^2$.

2. La deuxième génération est constituée de deux blocs métalliques : d'une part, la même plaque carrée décorée de 8 petits cubes de côté $0,3 \text{ cm}$ et d'autre part un grand cube de côté $0,9 \text{ cm}$ décoré de 5 petits cubes de côté $0,3 \text{ cm}$ (Fig. 7.3). L'assemblage est tenu par une vis. L'aire totale S_{tot} est égale à $15,21 \text{ cm}^2$.

Deux vis externes sont ajoutées à chaque électrode pour les maintenir au cours des expériences.

Nous avons également étudié trois électrodes métallisées dont les carcasses en résine époxy ont été fabriquées aux Etats-Unis par *Amalgamated Research Inc.* (Fig. 7.4) :

1. Génération 0 : chaque face du cube de côté $3,3 \text{ cm}$ est plane (l'aire totale S_{tot} est égale à $10,89 \text{ cm}^2$).
2. Génération 1 : chaque face du cube de côté $3,3 \text{ cm}$ est surmontée d'un cube de côté 1 cm (l'aire totale S_{tot} est égale à $14,89 \text{ cm}^2$).
3. Génération 2 : chaque face du cube de côté $3,3 \text{ cm}$ est surmontée d'un cube de côté 1 cm et de 13 petits cubes de côté $0,3 \text{ cm}$ (l'aire totale S_{tot} est égale à $19,57 \text{ cm}^2$).

Ces carcasses ont été ensuite nickelées au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (voir sous-section 7.2.2).

Notons que chaque type d'électrode présente des avantages et des inconvénients. En raison même de leur mode de fabrication, les électrodes métallisées ne respectent pas le facteur de dilatation (3) de la surface de Von Koch. De plus, comme nous le verrons dans la suite, le dépôt de nickel présente une structure microscopique très irrégulière dont l'influence est importante. Enfin, la présence d'atomes de phosphore dans le dépôt est difficile à contrôler. Pour autant, bien que les électrodes en laiton ne présentent pas les défauts précédents, elles sont moins bloquantes. De plus, la nature du laiton (alliage de cuivre et de zinc) peut induire certains processus physico-chimiques complexes dont la présence modifie les propriétés de transport. Enfin, la fabrication de générations d'ordre plus élevé, pour lesquelles l'influence de la géométrie se manifeste plus explicitement, serait très problématique même pour des électrodes en laiton.

On peut imaginer d'employer d'autres électrodes plus appropriées comme, par exemple, des électrodes en nickel métallique solide ou bien des électrodes dorées. Cependant, la

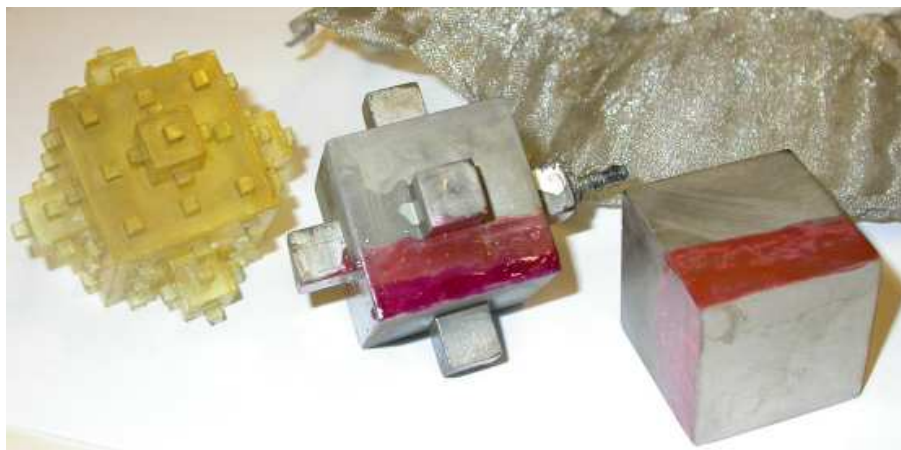


FIG. 7.4 – Photo d’une carcasse en résine époxy pour la deuxième génération (à gauche) et de deux électrodes métallisées (au centre et à droite) représentant la première génération et la surface plate ; le tissu du platine est utilisée comme la contre-électrode (en arrière). Une partie de la surface des électrodes métallisées est couverte par un vernis isolant (en rouge).

dureté du nickel rend délicate la fabrication d’électrodes irrégulières en nickel pur et les électrodes dorées coûtent relativement cher. En conclusion, on voit qu’aucun de nos dispositifs expérimentaux n’a pu reproduire exactement les conditions physico-mathématiques du modèle théorique.

7.2.2 Préparation des échantillons

La métallisation d’une carcasse en résine époxy, indispensable à la réalisation de l’électrode, est une procédure délicate qui fait appel à la technique du *dépôt chimique autocatalytique* («electroless»). Celui-ci se déroule en trois étapes :

1. Attaque de la surface pour créer une rugosité à l’échelle nanoscopique ;
2. Dépôt de germes initiaux dans les nano-défauts ;
3. Dépôt des atomes de nickel sur les germes initiaux.

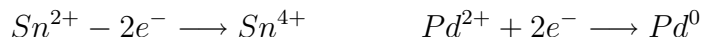
La carcasse est d’abord plongée pendant 15 à 30 secondes dans une *solution d’attaque* dont la composition est la suivante :

Oxyde de chrome (VI)	CrO_3	3 g
Acide sulfurique	H_2SO_4	76 ml
Eau	H_2O	24 ml

Après une nettoyage à l’eau, la carcasse est rincée successivement par une *solution d’activation* et une *solution de sensibilisation* composées respectivement de :

Solution d’activation			Solution de sensibilisation		
Chlorure de palladium	$PdCl_2$	0,1 g	Chlorure d’étain (II)	$SnCl_2$	1 g
Acide chlorhydrique	HCl	1 ml	Acide chlorhydrique	HCl	4 ml
Eau	H_2O	100 ml	Eau	H_2O	100 ml

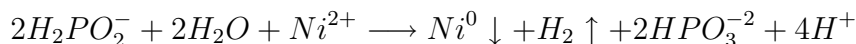
Au cours de cette procédure, les ions d'étain Sn^{2+} s'oxydent en ions d'étain Sn^{4+} , réduisant par-là même les ions de palladium Pd^{2+} en atomes Pd^0 :



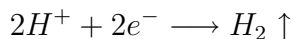
Lorsque les germes de palladium sont mis en place, la carcasse est placée dans la *solution de dépôt chimique* composée de :

Sulfate de nickel	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	7,5 g
Citrate de sodium	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	25 g
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	1,25 g
Hypophosphite de sodium	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	2,5 g
Eau	H_2O	250 ml

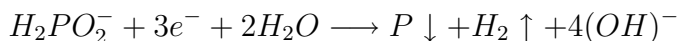
On ajoute alors dans cette solution l'ammoniaque NH_4OH jusqu'à obtention d'un pH de 10,5. Cette dernière étape de métallisation s'effectue à une température comprise entre $75^\circ C$ et $80^\circ C$ pendant quelques dizaines de minutes jusqu'à formation d'une couche métallique suffisante. Les ions de phosphore P^+ s'oxydent en ions de phosphore P^{3+} , en réduisant les ions de nickel Ni^{2+} en atomes Ni^0 :



Pour que cette réaction se produise, il faut une surface catalytique constituée dans un premier temps de germes de palladium, puis d'atomes de nickel. Les atomes de nickel entretenant eux-mêmes la réaction, on parle alors de dépôt chimique *autocatalytique*. Le citrate de sodium et le chlorure d'ammonium jouent le rôle de complexants. Notons que deux réactions «parasites» supplémentaires se produisent également. La première réduit la quantité d'électrons e^- en les capturant par des protons :



ce qui diminue d'environ 30% l'efficacité de la réaction [27, 87]. L'autre réaction produit quant à elle des atomes de phosphore :



En conséquence, la couche métallique du nickel contient aussi de 3% à 15% de phosphore. La présence de cette impureté peut modifier les propriétés électriques de l'échantillon de manière assez importante. Qui plus est, la composition nickel-phosphore est difficile à contrôler.

La procédure de métallisation pose certaines difficultés techniques. Les défauts microscopiques de la carcasse rendent difficile l'obtention d'une couche métallique suffisamment homogène. En particulier, il est possible que certaines parties de la couche métallique se retrouvent déconnectées du reste, ce qui les rend neutres pour le transport électrique. De plus, la couche peut être instable mécaniquement entraînant alors des exfoliations. Si l'un de ces défauts apparaît, il faut alors dissoudre le nickel dans l'acide nitrique (HNO_3) et recommencer la métallisation. Après obtention d'une couche relativement stable, homogène et complètement connectée, on choisit la meilleure face de l'électrode parmi les six

faces équivalentes. Les autres faces sont recouvertes d'un vernis isolant (Lacomit). Après mesure de l'impédance, ce vernis peut être éliminé par acétone.

La technologie du dépôt chimique autocatalytique entraîne la formation récurrente de germes à l'échelle nanoscopique. Si l'on regarde au microscope à balayage la surface de l'électrode métallisée, on observe une structure très irrégulière à plusieurs échelles microscopiques (Fig. 7.5). Hélas, cette irrégularité microscopique est beaucoup plus développée que l'irrégularité macroscopique pour la deuxième génération de la surface de Von Koch. Son influence étant plus forte, cela rend l'extraction de l'information intéressante bien plus difficile à partir des données expérimentales (voir plus loin). De plus, cette irrégularité «naturelle» est difficile à contrôler.

7.2.3 Technique de mesure

Les mesures ont été réalisées dans une cellule cylindrique de diamètre 10 cm remplie par une *solution électrolytique* composée de :

Acide borique	H_3BO_3	6,183 g
Tétraborate de sodium	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	9,534 g

La concentration de l'électrolyte peut être aisément modifiée. De manière générale, nous avons débuté les mesures dans l'électrolyte le plus concentré (si l'on dissout les quantités ci-dessus dans un litre de l'eau, on obtient ainsi de l'acide borique décimolaire) ; après chaque série de mesures, nous avons ajouté une même quantité d'eau, divisant ainsi par un facteur deux à chaque fois la concentration de l'électrolyte. Notons que le rapport entre l'acide borique et le tétraborate de sodium est toujours de 4 pour 1 en masse molaire. A température ambiante, cette solution possède un pH de 8,8 dans lequel la plupart de métaux courants (y compris le nickel et le laiton) sont relativement passifs. Par conséquent, l'électrode de travail correspondante peut être considérée comme *quasi-bloquante* car sa résistivité est suffisamment grande.

La résistivité de l'électrolyte ρ peut être mesurée en utilisant un conductimètre composé de deux petites plaques rectangulaires parallèles (en platine platiné) espacées de 1 cm. Lorsque ce montage est plongé dans la solution, l'électrolyte vient remplir la petite cavité située entre ces électrodes. Si l'on mesure l'impédance de cette cellule en hautes fréquences, sa partie réelle correspond à la résistance de l'électrolyte dans la cavité. La résistivité s'obtient donc en multipliant cette résistance par l'aire des plaques et en divisant par la distance qui les sépare.

La technique de mesure que nous avons utilisée est appelée *méthode potentiostatique à trois électrodes*. La contre-électrode (un tissu de platine) est placée en bas de la cellule. La résistance surfacique de cette électrode est faible grâce, à la fois, à la bonne conductivité du platine et à la très grande surface totale de cette électrode. L'électrode de travail est placée en haut de la cellule, à quelques centimètres de la contre-électrode. Lorsqu'un métal (laiton ou nickel) est immergé dans l'électrolyte, il apparaît un potentiel de corrosion V_{cor} qui résulte de la dissolution ou de la formation d'une couche d'oxyde, couplée à une réaction de réduction provenant de la solution d'électrolyte (réduction des protons, de l'oxygène, par exemple). Afin de contrôler ce potentiel, on introduit une électrode de référence en calomel (Hg_2Cl_2) connectée à un voltmètre numérique. Cette électrode ne conduit pas de courant, ce qui permet de l'utiliser exclusivement pour mesurer le potentiel sans perturber la distribution de potentiel.

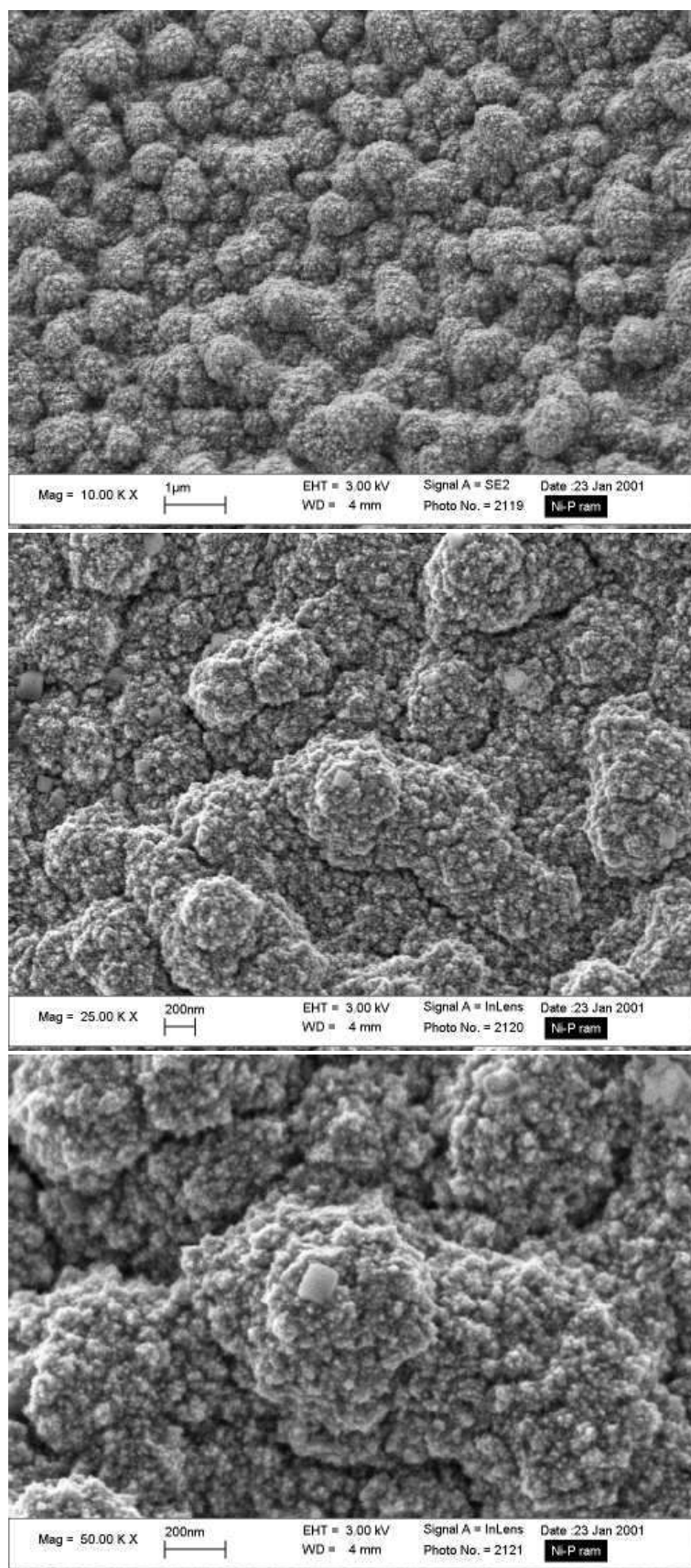


FIG. 7.5 – Photos au microscope à balayage de la surface de l'électrode métallisée au nickel à différentes échelles (les largeurs de chaque photo sont de gauche à droite respectivement : 10 μ m, 4 μ m et 2 μ m). Photos réalisées par E. Chassaing, CECM.

Les mesures ont été réalisées sur l'impédancemètre composé de *l'interface électrochimique* Solartron 1286 Schlumberger et de *l'analyseur de réponse en fréquence* Solartron 1255 Schlumberger. Le potentiel appliqué est :

$$V(t) = V_{app} + V_0 e^{-i\omega t}$$

L'amplitude du signal sinusoïdal V_0 , le potentiel constant V_{app} et la fréquence ω sont déterminés par l'impédancemètre et pilotés par le logiciel DMSMAIN. Une série de mesures fournit, dans les conditions choisies, les valeurs expérimentales de l'impédance complexe $Z(\omega) = \text{Re } Z(\omega) + i \text{Im } Z(\omega)$ en fonction de la fréquence ω .

Dans la plupart des mesures effectuées, le potentiel constant V_{app} est pris égal au potentiel de corrosion V_{cor} , mesuré par le voltmètre numérique juste avant la mesure de l'impédance. Ceci permet de bloquer la réaction de corrosion et d'avoir un courant électrique quasi nul.

L'impédance ne dépendant a priori pas de l'amplitude du signal V_0 , le choix de cette amplitude n'est pas critique. Cependant, elle ne doit être ni trop faible pour que le bruit ne masque pas le signal, ni trop forte pour que l'on puisse rester dans le domaine de réponse *linéaire*. Dans la plupart des mesures effectuées, l'amplitude V_0 est égale à 20 mV.

L'impédancemètre permet de mesurer l'impédance dans une très grande gamme de fréquences. En pratique, nous nous limitons aux fréquences comprises entre quelques dizaines de mHz et quelques dizaines de kHz. On verra que cette gamme de fréquences est suffisante pour étudier les électrodes préfractales considérées.

7.3 Résultats expérimentaux

Nous allons maintenant présenter les mesures d'impédance effectuées. Cette étude ayant avant tout un caractère illustratif, nous ne discuterons pas l'intégralité des résultats, mais nous nous bornerons plutôt à examiner quelques exemples particuliers.

7.3.1 Impédance des électrodes plates

Nous commençons par les mesures d'impédance de deux électrodes plates en métal solide. L'électrode de nickel a un profil circulaire de diamètre 0,5 cm, d'aire totale S_{tot} environ 0,20 cm², et l'électrode de laiton un profil carré de côté 1,2 cm, d'aire totale 1,44 cm². La figure 7.6 montre la variation en fréquence des parties réelle et imaginaire de l'impédance. Les mesures ont été réalisées pour différentes solutions d'électrolyte de résistivités ρ égales à 174 Ohm · cm et 295 Ohm · cm pour le nickel et le laiton respectivement. Les données expérimentales pour l'électrode de nickel sont représentées par des cercles et celles de l'électrode de laiton par des astérisques. Pour évaluer la précision, on réitère plusieurs fois les mêmes mesures pour chaque fréquence afin de déterminer les barres d'erreur (écart-type des valeurs mesurées). Dans les exemples présentés ci-dessous, l'erreur relative maximale est inférieure à 10% sur une gamme des fréquences comprises entre 1 Hz et 1 kHz. L'accroissement de cette erreur aux basses fréquences (dizaines de mHz) est dû aux dérives thermiques, tandis qu'aux hautes fréquences (dizaines de kHz), celui sans doute lié à des capacités parasites.

Il faut tout d'abord souligner que ces mesures donnent l'impédance complexe $Z(\omega)$ de toute la cellule électrolytique, y compris la résistance de l'électrolyte R . Par conséquent,

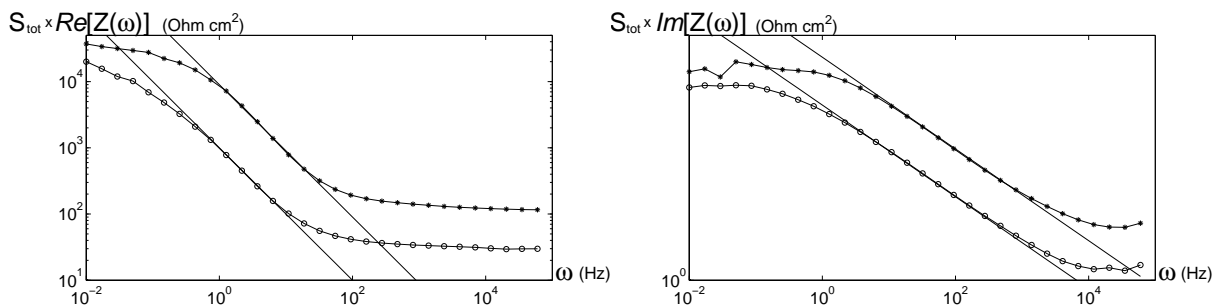


FIG. 7.6 – Partie réelle (à gauche) et partie imaginaire (à droite) de l'impédance complexe pour deux électrodes plates, normalisées par leur aire S_{tot} .

la partie réelle $\text{Re}[Z(\omega)]$ tend vers la résistance de l'électrolyte dans la limite des hautes fréquences. Dans la suite, nous allons soustraire cette valeur limite pour deux raisons :

- On s'intéresse essentiellement à l'impédance de l'électrode de travail ;
- La prise en compte de la résistance R est difficile car elle dépend de façon complexe de la distance entre l'électrode de travail et la contre-électrode .

On observe un comportement sous-linéaire de la partie réelle aux basses fréquences dû à la résistance surfacique de l'électrode de travail : si l'on examine l'expression théorique (7.3), on trouve que la partie réelle $\text{Re}[Z_{plate}(\omega)]$ tend vers la constante r/S (comportement purement résistif). Sur la partie intermédiaire (fréquences comprises entre 0,1 Hz et 10 Hz), la fonction $S_{tot} \times \text{Re}[Z(\omega)]$ est proportionnelle à l'inverse de la fréquence ω . Les pentes des droites correspondantes sont respectivement 10^3 pour l'électrode de nickel et $9 \cdot 10^3$ pour l'électrode de laiton.

Le comportement de la partie imaginaire $\text{Im}[Z(\omega)]$ est encore plus intéressant. Dans les deux limites (basses fréquences et hautes fréquences), cette fonction s'aplatit, ce qui va à l'opposé de nos prédictions théoriques. On peut cependant relier le plateau à basses fréquences à une résistance surfacique r finie de l'électrode de travail. En effet, ce plateau peut correspondre au sommet du demi-cercle présenté sur la figure 7.1 lorsque la fréquence devient proche de ω_s (voir section 7.1). En revanche, le modèle théorique ne permet pas de fournir d'explication satisfaisante pour le plateau à hautes fréquences.

Le plus surprenant apparaît dans la gamme intermédiaire de fréquences pour la partie imaginaire. En effet, on observe que, pour des fréquences comprises entre 1 Hz et 1 kHz , les mesures expérimentales reproduisent pour les deux électrodes une loi de puissance d'exposant proche de $-0,88$ (préfacteur $2,3 \cdot 10^3$ pour l'électrode de nickel et préfacteur $1,9 \cdot 10^4$ pour l'électrode de laiton). Visiblement, ce comportement anormal de l'impédance d'une électrode plate ne correspond aux résultats attendus dans notre théorie.

On peut donc en déduire que les électrodes considérées ne satisfont pas l'hypothèse de base selon laquelle la double couche près de l'électrode de travail se comporte comme un condensateur. L'expérience montre que même les électrodes *plates* présentent un comportement anormal de l'impédance : la partie imaginaire $\text{Im}[Z(\omega)]$ varie en fréquence selon une loi de puissance d'exposant inférieur à 1 (pour nos électrodes de nickel et de laiton, cet exposant est proche de $-0,88$). Notons que ce résultat n'est pas nouveau : les premières mesures expérimentales de ce type, réalisées par Wolff [147], utilisaient des électrodes plates (en or et en platine), faisaient déjà apparaître des exposants non entiers. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, les origines physico-chimiques de ce

phénomène ne sont pas encore bien comprises (pour une discussion plus détaillée, voir [88]). Le traitement théorique de ce phénomène, malgré son importance, sort cependant du cadre de notre étude consacrée à l'étude d'influence de l'irrégularité géométrique.

Dans la suite, nous allons voir comment l'on peut modifier notre approche théorique afin de mesurer les effets de l'irrégularité macroscopique même en présence d'autres mécanismes physico-chimiques.

7.3.2 Modèle à capacité surfacique dépendant de la fréquence

Un comportement purement capacitif ne permettant pas de rendre compte du fonctionnement de l'interface, la première idée consiste à généraliser l'expression (7.1) de l'impédance surfacique. On peut supposer en effet que la double couche fonctionne comme un condensateur, mais que sa capacité surfacique γ dépend de la fréquence ω selon une loi de puissance :

$$\gamma = \gamma_0(\omega/\omega_0)^{-\alpha} \quad (7.5)$$

les deux paramètres γ_0 et ω_0 étant à déterminer de manière expérimentale. Considérons une électrode plate dont l'impédance surfacique serait de ce type. Son impédance s'écrirait alors :

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} [Z_{plate}(\omega)] &= \frac{\rho}{S} \frac{\rho/r}{(\rho/r)^2 + (\rho\omega\gamma_0)^2(\omega/\omega_0)^{-2\alpha}} \\ \operatorname{Im} [Z_{plate}(\omega)] &= \frac{\rho}{S} \frac{\rho\omega\gamma_0(\omega/\omega_0)^{-\alpha}}{(\rho/r)^2 + (\rho\omega\gamma_0)^2(\omega/\omega_0)^{-2\alpha}} \end{aligned}$$

Si l'on revient à la figure 7.6, on observe que la partie imaginaire de l'impédance suit une loi de puissance pour une gamme de fréquences *intermédiaires*, pour lesquelles l'on peut négliger le terme $(\rho/r)^2$ lié à la résistance surfacique r (ce terme ne devient significatif qu'aux basses fréquences). Par conséquent, l'expression précédente se réduit à :

$$\operatorname{Re} [Z_{plate}(\omega)] = \frac{1}{r(\omega_0\gamma_0)^2 S} (\omega/\omega_0)^{-2(1-\alpha)} \quad \operatorname{Im} [Z_{plate}(\omega)] = \frac{1}{\omega_0\gamma_0 S} (\omega/\omega_0)^{-(1-\alpha)} \quad (7.6)$$

Bien que, dans cette expression, les parties réelle et imaginaire de l'impédance varient effectivement en fréquence selon une loi de puissance, on n'a pas affaire à un comportement de déphasage constant identique à celui discuté au chapitre 1 car les deux exposants respectifs sont différents.

De plus, les valeurs des exposants mesurés sont respectivement de $-0,88$ pour la partie imaginaire et de -1 pour la partie réelle. Ce modèle ne peut pas donc rendre compte de la réponse expérimentale des électrodes plates en nickel et en laiton.

7.3.3 Généralisation de l'approche théorique

L'hypothèse d'un fonctionnement capacitif simple de la double couche n'étant apparemment plus valable, il convient de se demander si l'approche théorique toute entière doit être remise en cause. Pour répondre à cette question, il faut se rappeler que nous avons débuté notre étude par un modèle de transport laplacien dans lequel le paramètre réel Λ caractérisait la résistance (perméabilité) de la frontière. Ce paramètre a été également

relié, dans une approche diffusive, à la probabilité de réflexion et, de manière générale, au périmètre de la région caractéristique d'absorption. Nous sommes ensuite passé à une description des électrodes quasi-bloquantes pour lesquelles le paramètre Λ , relié à l'impédance surfacique de la double couche, était complexe. Cette extension a été justifiée mathématiquement au chapitre 4.

On peut maintenant généraliser ce concept en formulant l'hypothèse suivante : le mécanisme de transport local est toujours identique en tous les points de la frontière, mais au lieu d'être simplement de type capacitif, il est caractérisé par une impédance surfacique ζ qui peut être une fonction arbitraire de la fréquence. Cette hypothèse permet de rétablir l'applicabilité de notre approche théorique à des problèmes électrochimiques. Du point de vue pratique, si l'on connaît l'impédance spectroscopique d'une électrode plate, on peut calculer l'impédance d'une électrode irrégulière (sous les mêmes conditions expérimentales) à l'aide de la décomposition spectrale de l'impédance.

En effet, si $\zeta(\omega) (= \zeta_r(\omega) + i\zeta_i(\omega))$ est l'impédance surfacique complexe d'un élément plat de l'électrode de travail, l'impédance spectroscopique de toute l'électrode s'écrit alors :

$$Z(\omega) = \left(\rho \sum_{\alpha} F_{\alpha} \frac{\rho \zeta_r(\omega) + \mu_{\alpha} [\zeta_r^2(\omega) + \zeta_i^2(\omega)]}{[\rho + \mu_{\alpha} \zeta_r(\omega)]^2 + [\mu_{\alpha} \zeta_i(\omega)]^2} \right) + i \left(\rho \sum_{\alpha} F_{\alpha} \frac{\rho \zeta_i(\omega)}{[\rho + \mu_{\alpha} \zeta_r(\omega)]^2 + [\mu_{\alpha} \zeta_i(\omega)]^2} \right) \quad (7.7)$$

Bien que cette expression soit assez difficile à manipuler analytiquement, on peut l'évaluer numériquement si l'on connaît le spectre géométrique de la frontière de l'électrode de travail considérée. La relation (7.7) est donc la formulation générale pour l'impédance spectroscopique d'une électrode irrégulière lorsque la contre-électrode est très éloignée (nous rappelons que cette expression correspond à l'impédance effective déterminée au chapitre 4 pour la source à l'infini). Cette condition est fréquemment satisfaite. Néanmoins, si l'on veut tenir compte des effets liés à la proximité de la contre-électrode, on peut considérer l'admittance de la cellule électrolytique Y_{cell} pour laquelle une décomposition spectrale (4.22) est aussi obtenue au chapitre 4. La substitution de l'impédance surfacique complexe $\zeta(\omega)$ dans cette expression conduit à

$$Y_{cell}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{1}{R_{\alpha} + \zeta(\omega)/S_{\alpha}} \quad (7.8)$$

où les résistances R_{α} et les aires S_{α} sont liées aux caractéristiques spectrales μ_{α} et F_{α} de l'opérateur de Dirichlet-Neumann par la relation (4.21). Il est facile de représenter explicitement la partie réelle et la partie imaginaire de cette admittance complexe. Le réseau électrique correspondant à cette relation est montrée dans la figure 7.7.

7.3.4 Impédance de la première génération en nickel

Nous présentons maintenant les mesures de l'impédance d'une électrode nickelée dont la surface reproduit la première génération de la surface de Von Koch convexe (Fig. 7.4, au centre). Cette mesure est effectuée dans une solution d'électrolyte de concentration 0,2M (de résistance 174 $\Omega \cdot cm$). La figure 7.8 présente la partie réelle (après soustraction de la résistance d'accès de l'électrolyte) et la partie imaginaire de son impédance spectroscopique (les mesures sont représentées par des cercles).

Considérons d'abord la partie imaginaire $\text{Im} [Z(\omega)]$ pour laquelle on observe deux

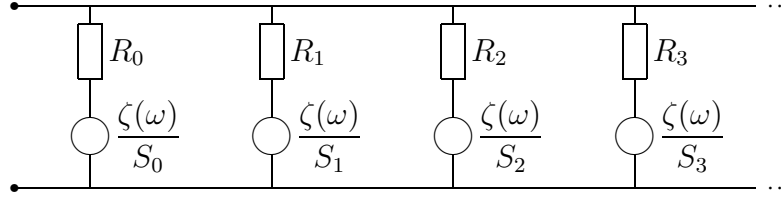


FIG. 7.7 – Réseau électrique représentant l'expression (7.8) pour l'admittance de la cellule électrolytique où l'électrode de travail est caractérisée par l'impédance surfacique complexe $\zeta(\omega)$: les résistances R_α sont liées au volume de l'électrolyte, tandis que les impédances $\zeta(\omega)/S_\alpha$ sont liées à l'électrode de travail. L'irrégularité géométrique est représentée donc par R_α et S_α qui sont exprimées en termes des valeurs propres μ_α et des composantes spectrales F_α .

asymptotes différentes (trait plein et tirets). Aux basses fréquences, cette fonction suit une loi de puissance $\text{Im} [Z(\omega)] \sim \omega^{-\alpha_{im}}$, avec un exposant $\alpha_{im} \simeq 0,88$ (le préfacteur est de l'ordre de 100). Rappelons que ce même exposant a été déjà observé dans le cas d'une électrode plate de nickel. Aux hautes fréquences, on obtient de nouveau une loi de puissance, mais avec un exposant β_{im} plus petit : $\beta_{im} \simeq 0,64$ (le préfacteur est de l'ordre de 55). Une observation similaire vaut pour la partie réelle $\text{Re} [Z(\omega)]$, pour laquelle on obtient deux asymptotes différentes (trait plein et tirets) :

- aux basses fréquences : $\text{Re} [Z(\omega)] \sim 14 \omega^{-\alpha_{re}}$, avec $\alpha_{re} \simeq 1,20$;
- aux hautes fréquences : $\text{Re} [Z(\omega)] \sim 30 \omega^{-\beta_{re}}$, avec $\beta_{re} \simeq 0,64$.

Notons que la valeur de l'exposant α_{re} est supérieure à 1 (l'exposant correspondant dans le cas de l'électrode plate).

Dans la gamme des hautes fréquences, les exposants de la partie réelle et de la partie imaginaire sont égaux, $\beta_{re} \simeq \beta_{im} \simeq 0,64$, ce qui correspond à un comportement de déphasage constant. On retrouve donc le phénomène évoqué au début de ce mémoire (voir chapitre 1). Ironiquement, cet effet ne correspond pas à l'irrégularité *macroscopique* (géométrie de Von Koch) étudiée, mais plutôt à une rugosité géométrique de la surface aux échelles *microscopiques* (Fig. 7.5). Ce résultat montre à la fois l'intérêt et l'inconvénient de nos électrodes nickelées : la présence d'irrégularités développées à l'échelle microscopique conduit à un comportement de déphasage constant, mais rend difficile une étude de l'influence de la géométrie macroscopique. D'autre part, une étude numérique de la structure géométrique, présentée sur la figure 7.5, n'est pas réalisable à l'heure actuelle à cause de sa complexité élevée. En conclusion, l'utilisation de notre approche théorique est difficile pour des électrodes nickelées.

7.3.5 Impédance de la deuxième génération en laiton

A titre d'exemple, nous avons étudié une électrode en laiton dont la surface reproduit la deuxième génération de la surface de Von Koch (voir section 7.2). On rappelle que l'aire totale S_{tot} de cette électrode est égale à $15,21 \text{ cm}^2$, l'aire de la plaque carré (de côté $L = 2,7 \text{ cm}$) S valant $7,29 \text{ cm}^2$. Au chapitre 4, nous avons calculé le spectre géométrique de la deuxième génération de la surface de Von Koch convexe. En particulier, on trouve quatre modes contribuant à l'impédance (voir tableau 5.19, où la longueur caractéristique $L_p = (5/3)^2 L$ est égale à $7,5 \text{ cm}$). On peut donc se limiter à ces quatre modes dans

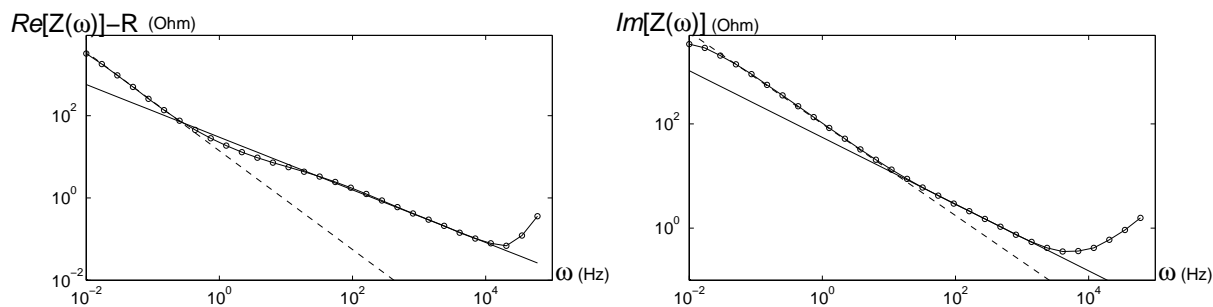


FIG. 7.8 – Partie réelle (à gauche) et partie imaginaire (à droite) de l'impédance spectroscopique de la première génération de l'électrode nickelée.

l'expression (7.7). Comme l'on connaît numériquement les positions et les amplitudes de ces modes, on dispose d'une expression analytique qui exprime l'impédance de l'électrode de travail en fonction de l'impédance surfacique d'une électrode plate soumise aux mêmes conditions électrochimiques.

Dans cet exemple, on utilise une solution d'électrolyte (acide borique) de concentration $0,05M$. La résistivité mesurée de cet électrolyte est de $515 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Afin de déterminer l'impédance surfacique $\zeta(\omega)$, on mesure l'impédance d'une électrode plate en laiton à laquelle on soustrait la résistance d'accès de l'électrolyte (valeur limite de l'impédance en hautes fréquences) et que l'on multiplie ensuite par l'aire de cette électrode ($S = 1,44 \text{ cm}^2$). La substitution de ces données expérimentales dans l'expression (7.7) conduit à une prédiction théorique de l'impédance spectroscopique pour la deuxième génération. D'autre part, on mesure cette impédance directement sur la deuxième génération (en soustrayant toujours la résistance d'accès de l'électrolyte).

Si l'on observe la figure 7.9, on voit que les données expérimentales (cercles), reproduisent parfaitement la prédiction théorique par l'expression (7.7) avec quatre modes (trait plein). Par comparaison, nous présentons également l'impédance surfacique $\zeta(\omega)$ divisée par l'aire totale S_{tot} de la deuxième génération (c'est-à-dire, l'impédance spectroscopique d'une électrode plate ayant la même aire que la deuxième génération). On voit clairement que l'impédance $\zeta(\omega)/S_{tot}$ coïncide avec la prédiction théorique aux basses fréquences et mais s'en écarte aux hautes fréquences. Cette différence tient au fait que, dans le cas d'une électrode plate, les deux aires caractéristiques, l'aire totale S_{tot} (limite de Neumann) et l'aire de la zone active de Dirichlet S_{dir} (limite de Dirichlet), sont proches. En revanche, la prédiction théorique présente le comportement attendu de l'impédance de l'électrode irrégulière (deuxième génération) dans ces deux limites. De plus, le modèle d'impédance surfacique $\zeta(\omega)$ permet de retrouver également le comportement dans la gamme intermédiaire de fréquences.

Notons que l'accord entre les données expérimentales et la prédiction théorique n'est pas toujours aussi bon que dans le cas particulier présenté sur la figure 7.9. Par exemple, si l'on considère une solution d'électrolyte plus concentrée ($0,2M$ ou $0,1M$), la qualité de l'accord est moins bonne. Parmi les explications possibles, on peut songer l'augmentation du rôle du transport diffusif par ions, un mécanisme non pris en compte dans notre approche théorique. En conclusion, on peut constater que l'approche théorique permet de rendre compte de l'influence de la géométrie irrégulière même dans le cas où l'impédance surfacique de la double couche ne se comporte pas comme une simple capacité constante en

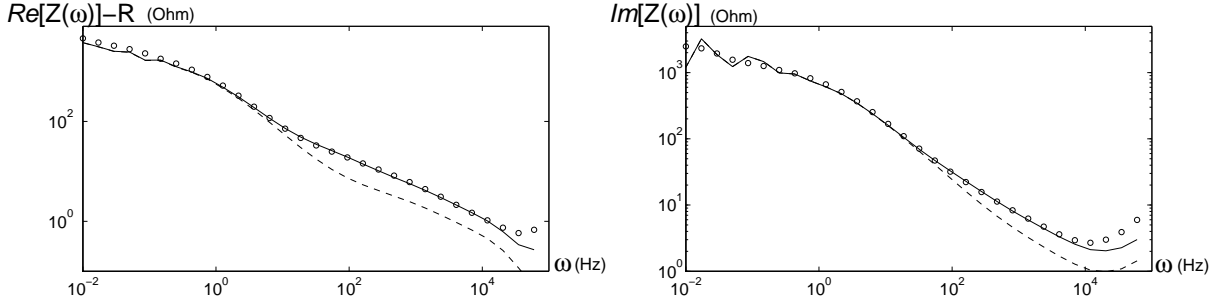


FIG. 7.9 – Partie réelle (à gauche) et partie imaginaire (à droite) de l'impédance spectroscopique de la deuxième génération en laiton : données expérimentales (cercles), prédiction théorique (trait plein) et approximation par la réponse d'une électrode plate (tirets).

fréquence. Cette observation ouvre de nouvelles perspectives en électrochimie en étendant le champ d'application de notre approche théorique. Elle suggère enfin la nécessité d'études expérimentales plus approfondies.

7.4 Conclusion

Nous avons présenté des résultats de mesures d'impédance effectuées sur des électrodes irrégulières de Von Koch. Comme nous l'avons souligné au début de ce chapitre, l'objectif de cette étude expérimentale était plus d'illustrer par une réalisation pratique l'application des méthodes mathématiques présentées aux chapitres précédents. On peut en tirer trois observations importantes :

- En réalité, mêmes les électrodes plates ne présentent en général pas de comportement «classique», où l'impédance serait proportionnelle à l'inverse de la fréquence. Les mesures expérimentales que nous avons effectuées pour les électrodes plates (mais rugueuses à l'échelle microscopique) en nickel et en laiton montrent au contraire une dépendance non triviale de l'impédance par rapport à la fréquence, confirmant de nombreuses études expérimentales rapportées dans la littérature (par exemple, le travail pionnier de Wolff [147]). Une théorie satisfaisante des mécanismes physico-chimiques responsables de cet effet reste à développer. Notons que ces mécanismes ne sont pas pris en compte par notre première description théorique qui suppose des paramètres de transport indépendants de la fréquence.
- On peut étendre notre approche en supposant que le mécanisme de transport, caractérisé par une impédance surfacique généralisée dépendant de la fréquence, est uniforme pour toute la double couche. Dans ce cas, on peut utiliser la mesure de l'impédance spectroscopique $Z_0(\omega)$ d'une électrode plate pour déterminer cette impédance surfacique $\zeta(\omega)$. La substitution du paramètre Λ dans la décomposition spectrale (4.11) par un paramètre complexe $\zeta(\omega)/\rho$ permet ensuite de retrouver l'impédance pour une génération donnée à partir de cette impédance surfacique et du spectre géométrique (liée à la géométrie particulière de la surface). En d'autres termes, puisque la décomposition spectrale peut être représentée par un schéma électrique équivalent (voir chapitre 4), on peut formellement remplacer un élément purement capacitif par un élément linéaire plus général. Nous avons vu que cette

modification permet de reproduire les données expérimentales. L'utilisation de cette méthode dans le cas général nécessite une étude expérimentale plus détaillée.

- L'influence de l'irrégularité géométrique de l'électrode de travail se manifeste même pour les premières générations. Néanmoins, la deuxième génération ne permet pas d'observer un régime *fractal* bien établi. En revanche, la surface de l'électrode nickelée présente une micro-rugosité à différentes échelles, ce qui conduit à un comportement de déphasage constant aux hautes fréquences. Il s'agit d'une nouvelle illustration expérimentale de l'influence géométrique dont l'on parle au cours de ce mémoire.

On peut en conclure que l'étude expérimentale a attiré notre attention sur d'autres mécanismes d'origine physico-chimique qui interviennent dans l'impédance de l'électrode, en compétition avec l'impact de l'irrégularité géométrique que nous avons étudiée au cours de ce mémoire. La prise en compte de ces mécanismes au travers de l'impédance surfacique généralisée (dépendant de la fréquence) permet d'étendre notre approche théorique et d'élargir ainsi le domaine de ses applications potentielles.

Conclusion

Les phénomènes de transport laplacien vers ou à travers des interfaces irrégulières se manifestent dans des domaines aussi différents que l'électrochimie, la physiologie, la pétrochimie. De manière générale, la réponse globale du système résulte d'une compétition et d'une interaction entre mécanisme de transport dans le volume, mécanisme de transport à travers l'interface et géométrie de cette même interface.

La description mathématique recouvrant tous ces phénomènes fait appel à une équation de Laplace dans le volume Ω avec condition aux limites mixte sur une interface résistive $\partial\Omega$:

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega) \qquad \frac{\partial u}{\partial n} = \frac{1}{\Lambda} u \quad (x \in \partial\Omega) \qquad (C)$$

le paramètre physique Λ étant une longueur caractéristique des propriétés comparées de transport dans le volume et à travers de l'interface. Ce problème mathématique décrit, par exemple, la diffusion stationnaire à travers des membranes semi-perméables (échange gazeux dans les acinus pulmonaires), le courant électrique à travers des électrodes quasi-bloquantes (mesures de l'impédance en électrochimie), la concentration des molécules «réactives» en présence d'un catalyseur irrégulière (catalyse hétérogène en pétrochimie). L'irrégularité géométrique de l'interface fait alors surgir dans ce problème apparemment tout à fait classique des propriétés remarquables.

Développement d'une approche continue cohérente

Les nombreux travaux théoriques portant sur les phénomènes de transport laplacien peuvent être grossièrement divisés en trois groupes :

1. Des arguments qualitatifs basés sur l'intuition physique et des observations expérimentales (par exemple, arguments d'échelle, analyse dimensionnelle, modèle de circuits équivalents simplifiés) ;
2. Des études de cas particuliers (par exemple, modèle de Liu, électrode de Sierpinski) ;
3. Des approches théoriques s'attachant à développer et à résoudre le modèle mathématique (C) afin de mettre en évidence l'influence de la géométrie sur les propriétés de transport.

Dans ce troisième groupe, on peut distinguer l'approche *semi-continue* de Halsey et Leibig et l'approche *discrète* de Filoche et Sapoval. Ces deux approches sont essentiellement basées sur une représentation de type diffusif microscopique et probabiliste du problème aux limites (C). Parmi les multiples résultats obtenus par ces approches, on peut retenir les deux concepts suivants :

- description semi-continue à l'aide des fonctions de Green par Halsey et Leibig ;

- représentation de l'impédance sous la forme d'une décomposition spectrale sur la base propre d'un opérateur autoadjoint (l'opérateur d'auto-transport brownien) par Filoche et Sapoval.

Notons que le second concept ne s'applique pas dans l'approche de Halsey et Leibig (car leur opérateur n'est pas autoadjoint), tandis que la construction discrète de l'opérateur d'auto-transport brownien crée des difficultés considérables pour le passage à la description continue du problème d'origine.

L'objectif principal de notre étude a donc été de développer une approche *continue* permettant de réunir ces deux concepts essentiels. Ce but a été atteint en trois étapes :

1. L'interprétation diffusive du problème aux limites (C) a permis de représenter les quantités physiques intéressantes (par exemple, l'impédance) en termes de caractéristiques probabilistes de certains processus stochastiques (marches aléatoires avec réflexions partielles dans l'approche discrète ou mouvement brownien avec sauts dans l'approche semi-continue) ;
2. L'étude du passage à la limite continue (lorsque le paramètre de discrétisation tend vers 0) a montré que les processus stochastiques précédents tendent vers un processus continu bien défini, dit *mouvement brownien partiellement réfléchi*. De manière schématique, si le problème aux limites (C) fournit une description de l'ensemble des particules diffusives *en moyenne*, le mouvement brownien partiellement réfléchi modélise quant à lui une trajectoire aléatoire d'une particule diffusive unique. La première description correspond donc à la moyenne de la deuxième pour un très grand nombre de trajectoires. Au cours de cette étude, on a identifié un opérateur mathématique, dit *opérateur de Dirichlet-Neumann*, comme étant l'analogue continu de l'opérateur d'auto-transport brownien.
3. L'utilisation de l'opérateur de Dirichlet-Neumann a permis de développer une théorie *continue* des phénomènes de transport laplacien. En effet, cet opérateur étant autoadjoint, on peut appliquer toute la machinerie de la théorie spectrale et, entre d'autres, en déduire une décomposition spectrale de l'impédance (premier concept). Par ailleurs, cet opérateur correspond à la description continue du problème, ce qui résout les difficultés liées au passage à la limite continue (deuxième concept).

Notre approche continue donne donc une description *triple* des phénomènes de transport laplacien : dans le cadre du problème aux limites (C), par le mouvement brownien partiellement réfléchi, et à l'aide de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. La relation forte entre ces représentations différentes fournit plusieurs interprétations très utiles des objets considérés. On peut mentionner une interprétation physique des caractéristiques spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann (valeurs propres μ_α et composantes spectrales F_α), une interprétation probabiliste de l'impédance et du noyau de l'opérateur d'étalement, et une décomposition spectrale de l'admittance. En résumé, notre description continue réunit les avantages des deux autres approches (discrète et semi-continue) en y ajoutant plusieurs nouveaux concepts.

Influence de l'irrégularité

Le deuxième objectif de notre travail a été d'étudier de manière théorique et numérique les phénomènes de transport laplacien sur des exemples particuliers d'interfaces irrégulières

en utilisant la description continue détaillée ci-dessus, qui permet de mesurer l'influence d'une géométrie donnée sur les propriétés de transport. Cet objectif s'est développé dans quatre directions :

1. L'étude théorique des interfaces simples (surfaces planes, cercle, sphère, pore rectangulaire) a été effectuée de manière analytique. Pour les surfaces planes (l'axe dans le plan \mathbb{R}^2 ou l'hyperplan dans l'espace \mathbb{R}^d), nous avons calculé de manière explicite plusieurs caractéristiques liées à l'opérateur d'auto-transport brownien Q : valeurs propres q_α et vecteurs propres \mathbf{V}_α , éléments de la matrice Q_{jk} , densités d'états $\mathcal{N}_d(q)$ et $\mathcal{D}_d(q)$ de cet opérateur. Par ailleurs, nous avons trouvé le noyau $T_\Lambda(s, s')$ de l'opérateur d'étalement continu, la densité $\omega_{x, \Lambda}(s)$ de la mesure harmonique étalée, la distribution des temps d'absorption $\rho_\Lambda(t)$.

Pour plusieurs frontières simples (cercles, sphères, couches circulaire et sphérique, rectangle, parallélépipède), nous avons déterminé explicitement les valeurs propres μ_α et les vecteurs propres \mathbf{V}_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} .

Cette étude théorique a permis dans un premier temps de tester notre approche continue et d'examiner en détails son fonctionnement. Dans un deuxième temps, on a pu étudier de près les propriétés du mouvement brownien partiellement réfléchi qui peuvent échapper à l'intuition courante en raison de la complexité de ce processus stochastique. En particulier, on a trouvé que la longueur physique Λ correspond à la taille (périmètre) d'une région autour du point de premier contact où la moitié des particules diffusives sont absorbées. Enfin, certaines caractéristiques obtenues analytiquement pour les interfaces simples ont permis de dégager des approximations valables dans le cas général (par exemple, la densité d'états intégrée $\mathcal{N}_d(q)$). En particulier, on a obtenu le comportement asymptotique à l'infini des valeurs propres μ_α de l'opérateur de Dirichlet-Neumann.

2. L'étude numérique des interfaces irrégulières (pore carré, frontières de Von Koch déterministes et aléatoires) a nécessité de mettre au point une technique de calcul spécifique. Nous avons ainsi développé une variante de la méthode des éléments frontières pour des surfaces à support compact. Basée sur la théorie du potentiel, cette méthode réduit le problème aux limites discrétisé à un système d'équations linéaires, ce qui permet de construire l'opérateur d'auto-transport brownien Q avec une très bonne précision. Après avoir établi la convergence de la description discrète vers la description continue, on a pu utiliser les caractéristiques spectrales de l'opérateur Q pour déterminer celles de l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} . Nous avons ensuite discuté plusieurs avantages de cette approche par rapport aux autres techniques numériques (comme la méthode de type Monte Carlo).

L'application de la méthode des éléments frontières à une interface donnée permet de déterminer toutes les caractéristiques qui nous intéressent : valeurs propres μ_α de l'opérateur \mathcal{M} , vecteurs propres \mathbf{V}_α , densité de la mesure harmonique \mathbf{P}_0^h (ou ϕ_0^h), composantes spectrales F_α et, finalement, impédance effective de l'interface $Z(\Lambda)$. Une attention toute particulière a été portée sur l'ensemble des valeurs μ_α et F_α , appelé *spectre géométrique*, car il condense toute l'information sur l'influence de la géométrie sur les propriétés de transport.

Les frontières autosimilaires (courbes et surfaces de Von Koch) sont des cas très intéressants pour plusieurs raisons : en présentant un comportement mathématiquement plus simple à comprendre, elles sont macroscopiquement identiques à des

courbes aléatoires modélisant des géométries irrégulières réalistes. Parmi les nombreux résultats, il faut signaler l'effet de «réduction des modes» : pour toutes les frontières considérées, on observe qu'il ne reste qu'un nombre réduit de modes propres dont la contribution à l'impédance est significative. Notons que, si dans la décomposition spectrale, tous les termes (en nombre infini) étaient importants, cette décomposition ne fournirait qu'une autre représentation mathématique de l'impédance (dont l'utilité serait incertaine). L'effet de réduction des modes permet d'exploiter en pratique cet outil, la décomposition spectrale sur un nombre réduit de modes pouvant s'interpréter physiquement par un schéma électrique équivalent, où chaque élément peut être identifié séparément. Au chapitre 7, nous avons utilisé cette décomposition (à quatre modes) pour une surface de Von Koch convexe afin de prédire la mesure expérimentale de l'impédance d'une électrode quasi-bloquante. Un autre résultat intéressant réside dans l'interprétation des valeurs propres des modes contributifs comme des inverses des échelles caractéristiques de la frontière. Ce résultat assez général entraîne plusieurs conséquences pratiques. Si l'on considère une frontière de Von Koch obtenue avec un générateur simple (par exemple, la courbe de Von Koch de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$), le passage d'une génération à la suivante n'introduit qu'une seule nouvelle échelle caractéristique. Ceci se traduit dans la décomposition spectrale de la densité de la mesure harmonique par l'apparition d'un seul nouveau mode contribuant à la réponse du système. On en déduit donc que le spectre géométrique de la génération d'ordre g possède $(g+1)$ *pics principaux*. Notons que ce résultat reste qualitativement vrai même pour les courbes de Von Koch aléatoires. Cette hiérarchie des modes propres nous a permis de développer un modèle analytique de l'impédance.

3. La présence d'une irrégularité géométrique développée (comme, par exemple, une frontière autosimilaire) pose des problèmes importants pour toute étude numérique ou expérimentale des propriétés de transport lorsque l'on s'intéresse à des générations d'ordre suffisamment élevé. En particulier, malgré l'efficacité de la méthode des éléments frontières, il n'a pas été possible de traiter des générations d'ordre supérieur à 4. D'autre part, notre étude des propriétés multifractales de la mesure harmonique a montré que le comportement *fractal* de l'impédance spectroscopique ne se manifeste que pour des générations d'ordre assez élevé. Cette difficulté technique et même conceptuelle a suggéré de développer un modèle analytique de l'impédance, pouvant s'appliquer à des générations d'ordre arbitraire, en se fondant sur la hiérarchie des modes principaux. Plus précisément, les échelles caractéristiques d'une frontière autosimilaire permettent de déterminer de manière approchée les positions et les amplitudes des pics principaux. En conjecturant une généralisation de cette approximation, vérifiée pour les premières générations, à des générations d'ordre arbitraire, on a pu élaborer un modèle analytique de l'impédance. La comparaison de cette impédance modèle et de l'impédance obtenue par un calcul direct (par méthode des éléments frontières) a montré la relative bonne précision de notre approche (une erreur relative maximale inférieure à 12% pour la quatrième génération sur toute la gamme des valeurs Λ). L'utilisation de ce modèle pour des générations d'ordre plus élevé (par exemple, 10 ou 20) a permis d'examiner plus avant le régime intermédiaire entre celui de Dirichlet et celui de Neumann, caractérisé par un comportement fractal prédit dans certaines approches théoriques. En exploitant ce modèle, nous avons mis en évidence que le régime fractal se manifeste pleine-

ment à partir de la septième génération (dans le cas de la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$). Il n'aurait donc pas été possible de l'étudier en ayant recours sur les premières générations. Il est à souligner que ce sont des considérations physico-mathématiques, basés sur les propriétés spectrales de l'opérateur de Dirichlet-Neumann, qui ont permis d'établir ces résultats.

4. Enfin, l'étude numérique des propriétés multifractales de la mesure harmonique (induite par le mouvement brownien) et de la mesure harmonique étalée (induite par le mouvement brownien partiellement réfléchi) a apporté une nouvelle perspective sur le rôle de l'irrégularité géométrique dans les problèmes laplaciens. Tout d'abord, nous avons développé une méthode de marches aléatoires rapides adaptées à deux frontières de Von Koch particulières : la courbe de Von Koch quadrangulaire de dimension $D_f = \ln 5 / \ln 3$ et la surface de Von Koch concave de dimension $D_f = \ln 13 / \ln 3$. Cette méthode nous a permis de traiter des générations relativement élevées : jusqu'à l'ordre 10 pour la première frontière et jusqu'à l'ordre 6 pour la deuxième. En étudiant le comportement d'échelle des différents moments de la mesure harmonique, nous avons déterminé les dimensions multifractales de cette mesure avec une très bonne précision en utilisant un développement logarithmique des exposants multifractals locaux, vérifié pour les frontières lisses et conjecturé pour les fractales mathématiques régulières.

On a montré par des simulations numériques que les propriétés multifractales de la mesure harmonique étalée peuvent être caractérisées par une fonction multifractale (qui remplace les dimensions multifractales «classiques» de la mesure harmonique). Cette mesure étalée présente une transition continue entre la mesure harmonique et la mesure de Hausdorff. La représentation de l'impédance spectroscopique comme une intégrale de recouvrement entre la densité de la mesure harmonique et la densité de la mesure harmonique étalée permet d'expliquer le comportement fractal de l'impédance par les propriétés d'échelle de la mesure harmonique étalée. Nous avons également discuté les difficultés de définition de cette mesure dans le cas des vraies fractales mathématiques (génération infinie).

Etude expérimentale

Afin de tester expérimentalement la validité des concepts développés plus haut, nous avons effectué une série de mesures sur des systèmes électrochimiques. En effet, en raison de sa relative simplicité de mise en œuvre, l'électrochimie est apparue comme un bon candidat pour mettre à l'épreuve notre approche théorique. Des systèmes utilisant des électrodes quasi-bloquantes reproduisant les premières générations de la surface de Von Koch convexe ont été étudiés.

On a trouvé d'abord que notre approche théorique ne pouvait pas s'appliquer directement à ce problème particulier, car les électrodes plates, placées dans un électrolyte, ne présentent pas un comportement purement capacitif. Par conséquent, une hypothèse de base, sur laquelle la description mathématique de ce phénomène électrochimique a été fondée, n'était plus valable. Dans une généralisation de notre modèle, nous avons proposé une nouvelle condition : quel que soit le mécanisme *local* de transport à travers une frontière, il doit être identique pour chaque point de la frontière. Du point de vue électrochimique, cette condition revenait à dire que quelle que soit la dépendance

du paramètre Λ par rapport à la fréquence, cette dépendance était la même en tout point de la frontière. Par conséquent, la mesure de l'impédance spectroscopique pour une électrode plate permet de déterminer cette dépendance $\Lambda(\omega)$, que l'on peut alors intégrer dans la décomposition spectrale pour obtenir l'impédance d'une électrode irrégulière. En d'autres termes, notre approche théorique a permis de séparer explicitement l'influence de la géométrie des propriétés de transport dans le cas d'électrodes réelles. En particulier, l'utilisation de l'approximation à quatre modes a montré un bon accord entre prédiction théorique et mesures expérimentales. En résumé, sans connaître le mécanisme de transport microscopique, l'irrégularité géométrique peut être prise en compte par notre approche continue.

Perspectives

Pour finir, nous voudrions brièvement évoquer les perspectives de développement ultérieur de notre approche théorique. On peut distinguer cinq axes :

1. Extension aux autres problèmes aux limites.

Toute la description du transport laplacien que nous avons étudié est basée sur une hypothèse de stationnarité des phénomènes considérés. Il existe cependant de nombreux phénomènes pour lesquels la dépendance temporelle est importante. Une première extension de notre approche théorique peut donc être envisagée dans cette direction, autrement dit, en changeant d'équation aux dérivées partielles. Plus précisément, on peut s'intéresser soit à une équation de type elliptique (diffusion stationnaire dans un milieu hétérogène), soit à une équation de type parabolique (comme, par exemple, l'équation de diffusion), soit à une équation de type hyperbolique (équation d'ondes). Les problèmes avec condition aux limites de Dirichlet et de Neumann étant bien posés dans la plupart des cas, il est encore possible d'introduire un opérateur de type Dirichlet-Neumann. En revanche, il paraît douteux de pouvoir toujours en conserver les interprétations probabiliste et physique. De même, les méthodes de la théorie spectrale ne seront pas nécessairement applicables. Dans le cas particulier de l'équation de diffusion, on s'attend à trouver des analogues utiles en étudiant les caractéristiques temporelles du mouvement brownien partiellement réfléchi. Le développement d'une approche cohérente des phénomènes diffusifs transitoires serait ainsi particulièrement importante en physiologie ou en RMN des milieux poreux.

Une autre extension très importante est liée à l'emploi de la condition aux limites mixte. En particulier, l'utilisation d'une condition aux limite *non linéaire* permettrait de décrire la dynamique de désactivation des catalyseurs utilisés en pétrochimie [39, 40]. Enfin, une généralisation de notre approche pour un paramètre Λ dépendant du point frontière permettrait de décrire les problèmes pour lesquels l'inhomogénéité de la frontière est importante (par exemple, le transport à travers des membranes biologiques).

2. Problème inverse

Le problème inverse représente un défi, tant sur le plan théorique que sur celui des applications pratiques (par exemple, la détection des cavités dans certains milieux confinés). On peut le subdiviser en sous-problèmes suivants : mesure précise

de la réponse linéaire d'un système donné (par exemple, mesure de l'impédance en électrochimie), détermination du spectre géométrique à partir de l'impédance, et enfin déduction de la géométrie. Chacun de ces sous-problèmes est complexe. Nous avons vu au chapitre 7 que la mesure précise de l'impédance est délicate et sujette à de nombreuses influences externes (température, concentration, impuretés). Ensuite, même si l'on pouvait effectuer une mesure absolument précise, la transformée de Laplace inverse de l'impédance effective ne donnerait pas directement les valeurs propres μ_α et les composantes spectrales F_α , mais une combinaison complexe de celles-ci (la fonction $\zeta(\lambda)$ définie au chapitre 4). Enfin, même à supposer ces valeurs $\{\mu_\alpha, F_\alpha\}$ déterminées (spectre géométrique), la géométrie resterait à en déduire, ce qui est un problème mathématique ouvert. Néanmoins, la connaissance des valeurs propres des modes contribuant à la réponse donnerait une information sur la géométrie (ses échelles caractéristiques). A nos yeux et dans l'état de nos connaissances, une résolution plus précise du problème inverse ne semble pas réalisable.

3. Questions mathématiques ouvertes

Certains passages mathématiques ont été justifiés, mais pas démontrés rigoureusement. Leurs démonstrations complètes peuvent ouvrir des voies de recherche intéressantes et prometteuses. En particulier, le développement logarithmique des exposants multifractals locaux reste à démontrer pour les fractales régulières. La définition et l'étude des propriétés de la mesure harmonique étalée sur des frontières irrégulières représentent également un autre problème ouvert pour lequel l'introduction d'un opérateur de type Dirichlet-Neumann peut être utile. Enfin, l'effet de localisation du spectre de cet opérateur pour une frontière autosimilaire n'a pas été étudié en détail.

4. Etudes numériques

Au chapitre 4, nous avons présenté une étude numérique des différentes frontières irrégulières dans le plan \mathbb{R}^2 et dans l'espace \mathbb{R}^3 , mettant en évidence de manière systématique un effet de réduction des modes propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. En raison de limitations techniques, nous n'avons pas pu étudier le cas tridimensionnel en détail. Une perspective tout à fait prometteuse est donc liée à cette étude. Une généralisation du modèle analytique de l'impédance spectroscopique à d'autres frontières ainsi que la compréhension de ses fondements mathématiques seraient importantes car elles permettraient de s'attaquer à des géométries très irrégulières en 3 dimensions.

Bien que la méthode des éléments frontières ait prouvé son efficacité, il est probablement utile de construire l'opérateur de Dirichlet-Neumann de façon directe, sans faire appel à l'opérateur d'auto-transport brownien. L'application de la théorie du potentiel serait alors utile.

5. Développement théorique et vérifications expérimentales en électrochimie

Dans le cas particulier de l'électrochimie, les perspectives sont encore plus encourageantes. D'une part, la compréhension et la prise en compte des processus physico-chimiques qui se produisent au sein de l'électrolyte permettrait de développer une approche théorique plus adaptée. Dans cette optique, on peut essayer de décrire simultanément le transport électrique (dû au champ électrique) et le transport diffusif

des ions, car certains phénomènes électrochimiques sont liés à la compétition entre ces deux mécanismes différents.

D'autre part, il semble intéressant de poursuivre et d'approfondir la vérification expérimentale présentée au chapitre 7. Ce travail représente un complément nécessaire à la recherche théorique décrite ci-dessus.

En conclusion, les développements ultérieurs de l'approche continue présentée dans ce mémoire doivent pouvoir conduire à une compréhension plus approfondie et à une description plus précise de nombreux phénomènes de transport rencontrés dans la nature.

Annexe A

Rappels mathématiques

A.1 Equation de Laplace dans un disque

La solution du problème de Dirichlet dans un disque $\Omega = \{ x \in \mathbb{R}^2 : |x| < 1 \}$ s'obtient en séparant les variables dans l'équation de Laplace en coordonnées polaires :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = 0$$

En effet, en représentant la solution $u(r, \varphi)$ sous la forme :

$$u(r, \varphi) = R(r)\Phi(\varphi)$$

on réécrit cette équation comme :

$$\frac{r}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = 0$$

Le premier terme ne dépend que du rayon r tandis que le deuxième ne dépend que de φ . Afin de satisfaire à cette relation, les deux termes doivent être opposés. L'équation de Laplace aux dérivées partielles se réduit alors à deux équations séparées :

$$\begin{aligned} r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) &= m^2 R(r) \\ \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} &= -m^2 \Phi(\varphi) \end{aligned}$$

dont les solutions sont :

$$R(r) = Ar^m + Br^{-m} \qquad \Phi(\varphi) = Ce^{im\varphi} + De^{-im\varphi}$$

les coefficients A, B, C, D dépendant de m . Comme la fonction $u(r, \varphi)$ est périodique en φ , le paramètre m doit être un nombre entier ($m \in \mathbb{Z}$). La solution générale de l'équation

de Laplace dans un disque est donc :

$$u(r, \varphi) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (A_m r^m + B_m r^{-m}) e^{im\varphi}$$

Si l'on cherche des solutions régulières, il faut éliminer les termes r^m avec des exposants m négatifs :

$$u(r, \varphi) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} u_m r^{|m|} e^{im\varphi}$$

les nouveaux coefficients u_m devant être déterminés à l'aide de la condition aux limites.

A.2 Equation de Laplace dans une boule

La solution du problème de Dirichlet dans une boule $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^3 : |x| < 1\}$ s'obtient par séparation des variables dans l'équation de Laplace en coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} \right] = 0 \quad (\text{A.1})$$

La représentation de la solution $u(r, \theta, \varphi)$ sous la forme :

$$u(r, \theta, \varphi) = R(r) \Phi(\theta, \varphi)$$

permet de réduire cette équation à deux équations indépendantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) &= \alpha R(r) \\ \Delta_{\theta, \varphi} \Phi(\theta, \varphi) &= -\alpha \Phi(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

$\Delta_{\theta, \varphi}$ étant l'opérateur de Beltrami-Laplace (opérateur différentiel entre crochets dans (A.1)). Le spectre de cet opérateur est discret : $\alpha = l(l+1)$ ($l \in \mathbb{Z}_0$), ses fonctions propres sont les *harmoniques sphériques* $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ formant une base de $L^2(\partial\Omega)$ complète.

La solution de la première équation est :

$$R(r) = Ar^l + Br^{-l-1}$$

ce qui permet de représenter la solution générale de l'équation de Laplace dans la boule comme :

$$u(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (A_{l,m} r^l + B_{l,m} r^{-l-1}) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Si l'on cherche des solutions régulières dans la boule, on élimine les termes r^{-l-1} avec des exposants négatifs : $B_{l,m} = 0$. Les autres coefficients $A_{l,m}$ s'obtiennent à l'aide de la condition aux limites.

A.3 Espaces de Sobolev

Soit $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ est un domaine borné dont la frontière $\partial\Omega$ est deux fois différentiable.

Dans l'espace de Hilbert $L^2(\partial\Omega)$ des fonctions mesurables de carré intégrable, la norme et le produit scalaire sont définis par :

$$\|f\|_{L^2} = \left(\int_{\partial\Omega} |f(s)|^2 ds \right)^{1/2}, \quad (f \cdot g)_{L^2} = \int_{\partial\Omega} f(s) g^*(s) ds$$

l'astérisque (*) dénotant le complexe conjugué. Pour un nombre entier positif s , on définit l'ensemble :

$$H^s(\partial\Omega) = \{ f \in L^2(\partial\Omega) : D^\alpha f \in L^2(\partial\Omega), |\alpha| \leq s \}$$

où l'ordre $|\alpha|$ d'un multi-indice $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_d)$ ($\alpha_i \in \mathbb{Z}_0$) est égal à la somme des composantes α_i : $|\alpha| = \alpha_1 + \dots + \alpha_d$. La dérivée multiple est définie comme :

$$D^\alpha = \frac{\partial^{|\alpha|}}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_d^{\alpha_d}}$$

Dans l'espace $H^s(\partial\Omega)$, on peut définir le produit scalaire entre deux fonctions f et g comme :

$$(f \cdot g)_{H^s} = \int_{\partial\Omega} \sum_{|\alpha| \leq s} [D^\alpha f(s)] [D^\alpha g(s)]^* ds$$

L'espace $H^s(\partial\Omega)$ muni de ce produit scalaire est appelé *espace de Sobolev* d'ordre s . Parmi les nombreuses propriétés importantes de cet espace, on peut mentionner les deux suivantes :

- l'espace H^s est complet ;
- l'espace H^s est dense dans L^2 (n'importe quelle fonction de L^2 peut être approchée par une suite de fonctions de H^s).

Notons que l'on peut aussi définir les espaces de Sobolev pour n'importe quel ordre s réel.

Au cours de ce mémoire, l'on s'intéresse à l'espace H^1 . Dans le cas $d \geq 2$, les fonctions de l'espace H^1 ne sont en général ni continues, ni bornées. D'autre part, on peut démontrer que l'espace des fonctions *régulières* C^∞ est dense dans H^1 , c'est-à-dire que n'importe quelle fonction de H^1 peut être approchée par une suite de fonctions régulières, sous certaines conditions de régularité de la frontière.

A.4 Mesure et dimension de Hausdorff

La mesure de Lebesgue¹, qui correspond aux notions classiques de longueur, d'aire et de volume, est introduite pour «comparer» de manière quantitative des ensembles «réguliers» ou, plus précisément, *rectifiables*. Par exemple, on définit et on trouve facilement la longueur d'une courbe lisse par les méthodes de la géométrie différentielle. En revanche, la

¹Bien que cette mesure ait une signification immédiate et a priori intuitive, sa définition rigoureuse est tout à fait non triviale. On laissera le lecteur se reporter à la littérature très riche en la matière (par exemple, voir [136]).

mesure de Lebesgue d'une fractale mathématique possède une valeur triviale (0 ou l'infini). Pour pouvoir «comparer» des ensembles fractals, on doit introduire la mesure de Hausdorff : pour deux nombres réels $p > 0$ et $\delta > 0$ données, on définit une fonction de mesure d'ordre p à l'échelle δ d'un ensemble borné Ω dans \mathbb{R}^d comme :

$$\mu_{p,\delta}(\Omega) = \inf \left\{ \sum_{k \geq 1} r_k^p : \Omega \subset \bigcup_{k \geq 1} B_{r_k}(x_k), r_k < \delta \right\}$$

En d'autres termes, pour tous les recouvrements dénombrables de l'ensemble Ω par des boules $B_{r_k}(x_k)$ dont les rayons r_k sont inférieurs à δ , on calcule la somme de ces rayons en puissance p puis on cherche l'infimum de cette somme parmi les recouvrements possibles. On définit ensuite la *mesure (extérieure) de Hausdorff d'ordre p* comme :

$$\mu_p(\Omega) = \sup_{\delta > 0} \mu_{p,\delta}(\Omega)$$

On peut vérifier que cette mesure possède les propriétés d'une mesure et plusieurs autres parmi lesquelles :

1. Si l'ensemble Ω est dénombrable, alors :

$$\mu_p(\Omega) = 0$$

2. Si l'ensemble Ω est contenu dans un autre ensemble Ω' , alors :

$$\mu_p(\Omega) \leq \mu_p(\Omega')$$

3. Si l'ensemble Ω est contenu dans une union dénombrable d'ensembles Ω_k , alors :

$$\mu_p(\Omega) \leq \sum_{k \geq 1} \mu_p(\Omega_k)$$

4. Si la distance entre deux ensembles Ω et Ω' est strictement positive, alors :

$$\mu_p(\Omega \cup \Omega') = \mu_p(\Omega) + \mu_p(\Omega')$$

5. Si l'ordre p est strictement inférieur à la dimension d'espace d ($p < d$) et la mesure de Hausdorff d'ordre p d'un ensemble Ω est finie ($\mu_p(\Omega) < \infty$), alors la mesure de Lebesgue ν_d de cet ensemble est nulle ($\nu_d(\Omega) = 0$).

6. Si l'ordre p est égal à la dimension d , on a l'équivalence suivante :

$$\mu_d(\Omega) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \nu_d(\Omega) = 0$$

7. Si l'on considère deux mesures de Hausdorff d'ordres p et q tels que $p < q$, alors :

$$\mu_p(\Omega) \geq \mu_q(\Omega)$$

8. Si l'on trouve une mesure de Hausdorff d'ordre p telle que $0 < \mu_p(\Omega) < \infty$, alors :

$$\mu_q(\Omega) = \begin{cases} 0, & q > p \\ \infty, & q < p \end{cases}$$

(pour la démonstration, voir, par exemple, [90]). La dernière propriété permet d'introduire la *dimension de Hausdorff* :

$$d_H(\Omega) = \inf \{ p > 0 : \mu_p(\Omega) = 0 \} = \sup \{ p > 0 : \mu_p(\Omega) = \infty \} \quad (\text{A.2})$$

Autrement dit, pour n'importe quel ensemble Ω dans \mathbb{R}^d , il existe un seul nombre *réel* $d_H(\Omega)$ pour lequel la mesure de Hausdorff est non triviale, c'est-à-dire qu'elle n'est ni nulle ni infinie (sauf le cas des ensembles «ponctuels» (dénombrables) pour lesquels la mesure de Hausdorff est toujours nulle et, par conséquent, $d_H(\Omega) = 0$).

La dimension de Hausdorff des objets géométriques «habituels» (carrés, sphères, traits des fonctions différentiables, etc.) est égale à leur dimension topologique (ou euclidienne), c'est-à-dire, à un nombre *entier*. Cependant, il existe des ensembles dont la dimension de Hausdorff est non entière. De plus, on peut démontrer que, quelle que soit la dimension d_H (comprise entre 0 et d), il existe un ensemble de dimension d_H . Par exemple, la courbe de Weierstrass

$$W(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^{(p-2)k} \cos(\pi \lambda^k t), \quad t \in [0...1]$$

possède une dimension de Hausdorff d_H égale à p , avec $1 < p < 2$ donné (indépendamment de la valeur du paramètre $\lambda > 1$).

Sur le plan numérique, le calcul de la dimension de Hausdorff est généralement très complexe. En effet, si l'on veut calculer la fonction de mesure $\mu_{p,\delta}(\Omega)$ à l'échelle δ , il faut prendre tous les recouvrements dénombrables par des boules dont les rayons sont *inférieurs* à δ . La plupart des méthodes numériques (par exemple, la méthode des boîtes) sont basées sur une construction légèrement modifiée qui s'agit de considérer tous les recouvrements par des boules dont les rayons sont *égaux* à l'échelle δ . Cette construction permet de définir la *dimension de Minkowski* d_M . Si l'on parle de fractales *régulières*, la dimension de Minkowski est égale à la dimension de Hausdorff (voir la discussion plus détaillée dans [77]). Au cours de ce mémoire, aucune distinction n'est faite entre ces deux notions, et l'on utilise pour les deux le nom de *dimension fractale*.

A.5 Notion de fractalité

Aujourd'hui, les concepts issus de la géométrie fractale se sont répandus dans de très nombreux domaines de la science et même dans certains de la vie quotidienne. De nombreux ouvrages sont consacrés aux fractales et leurs applications [30, 46, 94, 95, 97, 119, 120]. Les frontières fractales jouant un rôle important dans notre étude, nous allons en souligner certains aspects spécifiques.

Fractales régulières

Définie pour tout ensemble, la dimension de Hausdorff permet de distinguer les *fractales* comme étant les ensembles dont la dimension de Hausdorff est *non entière* (voir section A.4). Les propriétés de la mesure de Hausdorff montrent que ces objets géométriques doivent avoir des propriétés «pathologiques» en comparaison de celles des objets «classiques» (courbes lisses, sphères, triangles). En particulier, la mesure de Lebesgue d'une fractale possède une valeur triviale : zéro ou l'infini. En d'autres termes, les notions classiques comme longueur, aire, volume ne sont pas applicables à ces objets. Par conséquent, les méthodes classiques de la géométrie différentielle ne s'appliquent pas non plus : les fractales sont des objets très irréguliers (par exemple, les courbes fractales ne sont pas différentiables).

Parmi toute la variété (richesse) de ces objets irréguliers, on peut distinguer une classe de fractales dont la construction est obtenue de façon itérative un ensemble réduit de règles simples. On peut mentionner les fractales *autosimilaires* et *autoaffines* (courbes de Von Koch, ensembles de Cantor, fonction de Weierstrass), les fractales «aléatoires» (front de percolation), les fractales liées à la dynamique polynomiale (ensembles de Julia). L'avantage important de ces fractales, dites *régulières*, est qu'elles peuvent être étudiées en utilisant des approches «naïves» et intuitives. Les résultats obtenus peuvent ensuite être justifiés par une analyse mathématique plus rigoureuse [92].

Au cours de ce mémoire, on n'étudie que des fractales régulières, ce qui nous permet d'utiliser l'analyse multifractale «naïve», la méthode des boîtes, etc.

Fractales et préfractales

La complexité géométrique des fractales suggère leur utilisation pour *modéliser* l'irrégularité géométrique d'objets réalistes (voir les photos de la surface d'une électrode métallisée sur la figure 7.5). Notre étude s'attachant à décrire les propriétés de transport aux interfaces irrégulières, ces dernières sont présentées par des fractales. De plus, on se restreint à des fractales autosimilaires (comme les courbes ou les surfaces de Von Koch). Cependant, lorsque l'on utilise les fractales pour modéliser les frontières *physiques*, il faut distinguer «fractales» et «préfractales». En effet, la frontière physique (membrane biologique, électrode métallique, surface catalytique), quelque soit sa complexité, ne peut pas être représentée par une vraie fractale mathématique dont l'aire est infinie (une telle frontière devrait avoir une masse infinie). Par conséquent, les frontières réalistes se modélisent par des *préfractales*, ayant une longueur de coupure minimale. Si l'on parle de fractales autosimilaires, cela revient à considérer une génération finie $\partial\Omega_g$ au lieu de la génération infinie $\partial\Omega_\infty$ (vraie fractale mathématique). Du point de vue physique, l'utilisation de générations finies est très raisonnable : d'une part, la géométrie reste très irrégulière (voir la quatrième génération de la courbe de Von Koch sur la figure 5.4) ; d'autre part, on peut choisir une génération de façon à ce que l'aire soit proche de celle de la frontière réaliste. De plus, la présence d'une longueur de coupure minimale (par exemple, la longueur du plus petit segment pour la courbe de Von Koch) correspond à une certaine limitation physique de la théorie considérée : en modélisant une frontière réaliste par une préfractale, on ne prétend pas connaître les détails géométriques inférieures à cette longueur minimale. Dans une telle modélisation, on suppose implicitement que ces détails géométriques plus fins ne jouent aucun rôle dans la description physique du phénomène considéré. Dans la plupart des cas, cette hypothèse est tout à fait raisonnable et justifiée. Par conséquent, on peut

modifier une frontière préfractale aux échelles plus petites que la longueur minimale sans affecter le modèle. Ainsi, si l'on considère une courbe de Von Koch, on peut arrondir les angles afin de lisser cette courbe. Dans ce cas, notre courbe présente alors à la fois une géométrie irrégulière aux échelles supérieures à la longueur de coupure minimale, et une géométrie régulière (différentielle) aux échelles inférieures à la longueur de coupure minimale. En particulier, cette approche est utilisée au chapitre 4 pour définir correctement l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour les frontières préfractales.

Bien que les préfractales soient parfaitement adaptées à la modélisation de l'irrégularité géométrique, ces objets appartiennent du point de vue mathématique à une classe d'objets géométriques «classiques» dont la dimension de Hausdorff est un nombre entier. Ainsi, quel que soit son ordre gigantesque (mais fini), une génération de la courbe de Von Koch possède la même dimension de Hausdorff ($d_H = 1$) qu'un segment linéaire simple. Plus généralement, toutes les caractéristiques *multifractales* (voir chapitre 6) sont triviales pour une préfractale. Par exemple, si l'on considère la mesure harmonique définie sur une génération finie d'ordre fixé de la courbe de Von Koch, les dimensions multifractales D_q de cette mesure sont égales à 1. Ce résultat tient au fait qu'une génération finie devient régulière aux échelles inférieures à celle de la coupure minimale. Pour autant, une préfractale présente des propriétés multifractales non triviales aux échelles supérieures. Pour cette raison, nous avons calculé les dimensions locales à une échelle donnée supérieure à la longueur de coupure minimale. Lorsque l'on fait tendre l'échelle vers 0, nous augmentons l'ordre de génération (voir le chapitre 6 pour les détails). En résumé, bien qu'adaptées à la modélisation des frontières réalistes, les préfractales (générations finies) peuvent être aussi utilisées pour déterminer les caractéristiques multifractales des vraies fractales mathématiques (génération infinie), même si cette analyse doit être menée avec un grand soin.

A.6 Méthode de relaxation

La méthode de relaxation permet d'approcher la vraie solution du problème de Dirichlet-Laplace de manière itérative. Supposons que l'on veuille résoudre le problème de Dirichlet dans un domaine borné, ce qui consiste à chercher l'ensemble des valeurs $u(\mathbf{x})$ satisfaisant l'équation de Laplace $\Delta u = 0$ dans le domaine Ω et la condition aux limites $u = f$ sur la frontière $\partial\Omega$, f étant une fonction donnée. Prenons pour commencer la fonction $u_0(\mathbf{x})$, égale à f sur la frontière et nulle dans Ω . On applique ensuite la procédure suivante : on calcule en tout point \mathbf{x} de Ω la moyenne des valeurs $u(\mathbf{x}')$ pour tous les voisins \mathbf{x}' du point \mathbf{x} . Cette opération donne une fonction $u_1(\mathbf{x})$ qui satisfait la même condition aux limites que u_0 . En itérant cette procédure, on obtient ainsi une suite de fonctions $u_n(\mathbf{x})$ qui satisfont toujours cette même condition aux limites. On peut alors démontrer que la suite de fonctions $u_n(\mathbf{x})$ tend vers la solution exacte $u(\mathbf{x})$ du problème de Dirichlet. Chaque fonction $u_n(\mathbf{x})$ est donc une approximation de la solution $u(\mathbf{x})$, la précision de l'approximation dépendant de l'indice n .

La méthode de relaxation est facile à mettre en œuvre et permet de trouver la solution du problème de Dirichlet dans un domaine borné avec une bonne précision. Cette méthode a été utilisée, en particulier, dans [9, 117] afin d'étudier l'impédance de la courbe de Von Koch de dimension fractale $D_f = 1,5$ (voir chapitre 1).

A.7 Fonction de Green

Les fonctions de Green ont fréquemment été utilisées au cours de ce mémoire : dans la description de la double couche au chapitre 1, dans la méthode des éléments frontières au chapitre 2, dans la relation avec la densité de la mesure harmonique au chapitre 3, etc. Rappelons que la fonction de Green du problème de Laplace-Dirichlet est définie pour un domaine Ω et un point $x' \in \Omega$ comme la solution du problème suivant :

$$\Delta G(x, x') = -\delta(x - x') \quad (x \in \Omega) \quad G(x, x') = 0 \quad (x \in \partial\Omega) \quad (\text{A.3})$$

Du point de vue physique, cette fonction est proportionnelle au potentiel électrique créé par une charge située au point x' dans le domaine Ω dont la frontière $\partial\Omega$ est mise à la terre.

La définition rigoureuse de la fonction δ de Dirac faisant appel à la théorie des distributions [138], l'expression précédente suggère de considérer également la fonction de Green comme une distribution. On peut alors définir la «fonction» de Green pour des frontières très irrégulières.

La connaissance de la fonction de Green pour un domaine donné permet de résoudre le problème aux limites correspondant. Ainsi, la fonction de Green définie par (A.3) permet de trouver la solution de l'équation de Laplace $\Delta u(x) = 0$ dans le domaine Ω avec la condition aux limites de Dirichlet $u = f$ sur la frontière $\partial\Omega$:

$$u(x) = \int_{\partial\Omega} \left(\frac{\partial G(x, x')}{\partial n'} \right)_{x'=s} f(s) ds$$

Par conséquent, le problème général de Laplace-Dirichlet est réduit à un problème particulier (A.3).

On peut aussi faire l'opération inverse : la fonction de Green $g(x, x')$ de tout l'espace \mathbb{R}^d étant connue, on peut toujours réduire l'équation de Poisson dans (A.3) à une équation de Laplace pour une fonction $\tilde{G}(x, x') = G(x, x') - g(x, x')$ (avec $x' \in \Omega$ donné) :

$$\Delta \tilde{G}(x, x') = 0 \quad (x \in \Omega) \quad \tilde{G}(x, x') = -g(x, x') \quad (x \in \partial\Omega)$$

Autrement dit, la fonction de Green $G(x, x')$ du domaine Ω peut être définie comme la solution de l'équation de Laplace dans le domaine $\Omega \setminus \{x'\}$ qui satisfait la condition aux limites $G(x, x') = 0$ sur la frontière $\partial\Omega$ et qui tend vers $g(x, x')$ lorsque $x \rightarrow x'$.

Rappelons que la fonction de Green $g(x, x')$ de tout l'espace \mathbb{R}^d est égale à :

$$g(x, x') = -\frac{1}{2\pi} \ln |x - x'| \quad (d = 2) \quad g(x, x') = \frac{1}{(d-2)C_d} \frac{1}{|x - x'|^{d-2}} \quad (d > 2)$$

où $C_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$ est l'aire de la sphère unité dans l'espace \mathbb{R}^d .

A.8 Régression linéaire simple

Lorsque l'on parle d'une régression d'une série de mesures $\{x_i, y_i\}_{i=1}^n$, on cherche d'approcher les valeurs $\{y_i\}$ par une fonction $f(x)$ d'une certaine classe (par exemple, des

polynômes d'ordre donné). Dans le cas de la régression linéaire,

$$f(x) = ax + b \quad (\text{A.4})$$

le problème est particulièrement simple, car l'on trouve les coefficients a et b de manière explicite. En effet, en nécessitant qu'une erreur quadratique moyenne

$$\delta[f] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(y_i - f(x_i) \right)^2$$

soit minimale (régression au sens des moindres carrés), on obtient les coefficients d'une droite de régression linéaire (A.4) sous la forme :

$$a = \frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i \right) - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \right)}{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad b = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \right) - a \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right)$$

L'erreur de cette régression, évaluée comme $\sqrt{\delta[f]}$, peut servir pour une barre d'erreur d'une nouvelle valeur y que l'on obtiendrait en substituant la valeur x donnée dans l'expression (A.4).

Annexe B

Marches aléatoires sur divers réseaux

Cette annexe présente la description mathématique du calcul de la distribution de probabilités de premier contact que nous avons utilisée dans la section 2.3 afin de construire l'opérateur d'auto-transport brownien. La technique des fonctions caractéristiques nous permet de calculer cette distribution pour une surface plane en utilisant les réseaux bi-dimensionnels différents : carré, hexagonal, triangulaire. Notons que le formalisme de l'opérateur d'auto-transport brownien est basé sur une représentation discrétisée du problème continu. Le réseau carré (cubique, hypercubique) a été choisi par des raisons de simplicité. Cependant, un réseau particulier peut induire une symétrie dans la résolution du problème initial. Il est donc important de considérer différents types de réseau.

B.1 Technique des fonctions caractéristiques

Rappelons la technique des fonctions caractéristiques qui nous permet de calculer la distribution de probabilités de premier contact avec l'axe horizontal (frontière plane) pour différents réseaux.

Les marches aléatoires simples sur un réseau hypercubique \mathbb{Z}^d ont été définies au début du chapitre 2. On peut étendre cette définition pour un réseau arbitraire \mathcal{L} caractérisé par un ensemble de nœuds et une matrice de connectivité dont les éléments sont égaux à 1 ou 0 selon la connectivité des nœuds correspondants. Les nœuds du réseau forment alors *l'espace des états*, c'est-à-dire l'ensemble des états possibles d'un marcheur aléatoire. La matrice de connectivité permet de construire la matrice de transition, c'est-à-dire les règles de passage d'un état (nœud) à l'autre. Pour des marches aléatoires simples, le marcheur aléatoire peut passer du nœud actuel à un nœud *voisin* (connecté) avec une probabilité égale à l'inverse du nombre de nœuds voisins. Autrement dit, le marcheur choisit au hasard un voisin de manière équiprobable. Par la suite, on s'intéresse aux réseaux *réguliers* : chaque nœud possède un nombre de voisins N_v donné. Plus précisément, on considérera les trois réseaux dans le plan : triangulaire ($N_v = 6$), carré ($N_v = 4$) et hexagonal ($N_v = 3$). Dans tous ces cas, on peut indexer les nœuds par un multi-indice de deux composantes. De plus, on étendra les résultats obtenus à un réseau hypercubique \mathbb{Z}_+^d .

Pour un réseau \mathcal{L} choisi (voir ci-dessous), on introduit la probabilité $P(x,y ; x')$ que les marches aléatoires X_t partant du point $(x,y) \in \mathcal{L}$ contacte pour la première fois la frontière plane $\partial\mathcal{L}$ (représentée par l'axe horizontal) en un point $(x',0)$:

$$P(x,y ; x') = \mathbb{P}\{ X_{\mathbb{T}_{(x,y)}} = (x',0) \} \qquad \mathbb{T}_{(x,y)} = \inf\{ t \in \mathbb{Z}_+ : X_t \in \partial\mathcal{L} \}$$

Cette distribution de probabilités de premier contact possède les propriétés suivantes :

1. La formule de Bayes (équivalent de l'équation de Laplace) :

$$P(x,y ; x') = \frac{1}{N_v} \sum_{(x_1,y_1)} P(x_1,y_1 ; x')$$

la somme étant réalisée sur tous les voisins (x_1,y_1) du nœud (x,y) .

2. La condition aux limites

$$P(x,0 ; x') = \delta_{x,x'}$$

exprime le fait que le temps d'arrêt $\mathbb{T}_{(x,0)}$ est nul (les marches aléatoires issues de la frontière $\partial\mathcal{L}$ sont arrêtées immédiatement).

3. L'invariance par translation le long de l'axe horizontal :

$$P(x + x_1, y ; x' + x_1) = P(x, y ; x')$$

4. La règle de convolution (propriété de Markov) :

$$P(x,y ; x') = \sum_{x_1} \mathbb{P}\{ (x,y) \rightarrow (x_1,y_1) \} \mathbb{P}\{ (x_1,y_1) \rightarrow (x',0) \} \quad \text{avec } 0 < y_1 < y$$

En effet, pour atteindre l'axe horizontal, un marcheur aléatoire doit d'abord traverser un niveau y_1 à travers un point (x_1,y_1) . La probabilité $P(x,y ; x')$ de premier contact avec le point $(x',0)$ peut être alors représentée comme la somme de ces probabilités conditionnelles de passer à travers le point (x_1,y_1) . La trajectoire correspondante se divise en deux parties : le mouvement avant le contact avec le point (x_1,y_1) et le mouvement après ce contact. La propriété de Markov, qui traduit le fait que les marches aléatoires simples n'ont pas de mémoire, implique que les mouvements avant et après le contact sont indépendants. Par conséquent, la probabilité d'atteindre le point $(x',0)$ en passant par le point (x_1,y_1) est le produit de deux facteurs $\mathbb{P}\{ (x,y) \rightarrow (x_1,y_1) \}$ et $\mathbb{P}\{ (x_1,y_1) \rightarrow (x',0) \}$, qui sont respectivement : la probabilité de contacter pour la première fois un point (x_1,y_1) du niveau y_1 en partant de (x,y) et la probabilité de contacter pour la première fois le point $(x',0)$ en partant de (x_1,y_1) .

Pour chaque point de départ $(x,y) \in \mathcal{L}$, les fonctions caractéristiques sont introduites comme les séries de Fourier de coefficients $P(x,y ; x')$:

$$\phi_{x,y}(\theta) = \sum_{x'=-\infty}^{\infty} P(x,y ; x') e^{ix'\theta}$$

La transformée de Fourier inverse reconstruit la distribution $P(x,y ; x')$:

$$P(x,y ; x') = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{-ix'\theta} \phi_{x,y}(\theta) \quad (\text{B.1})$$

Il est facile de réécrire les propriétés précédentes en termes des fonctions caractéristiques :

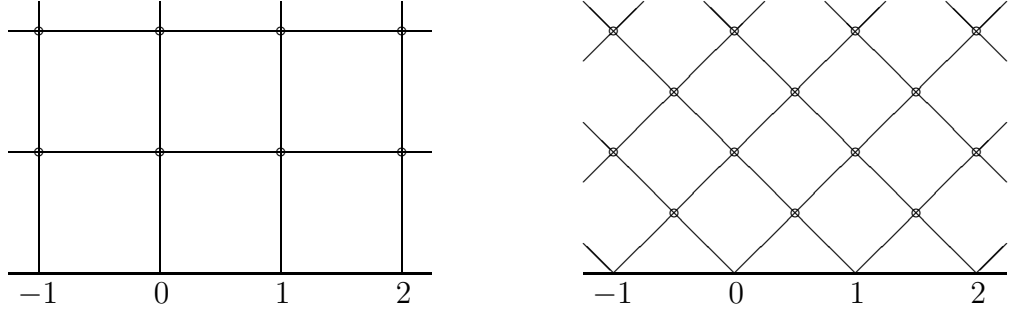


FIG. B.1 – Réseaux carrés : «classique» (à gauche) et tourné de 45° (à droite).

1. La formule de Bayes :

$$\phi_{x,y}(\theta) = \frac{1}{N_v} \sum_{(x_1,y_1)} \phi_{x_1,y_1}(\theta)$$

2. La condition aux limites :

$$\phi_{x,0}(\theta) = e^{ix\theta}$$

3. L'invariance par translation le long l'axe horizontal :

$$\phi_{x+m,y}(\theta) = e^{im\theta} \phi_{x,y}(\theta)$$

4. La règle de convolution :

$$\phi_{x,y}(\theta) = \varphi(\theta)\Phi(\theta)$$

où $\varphi(\theta)$ et $\Phi(\theta)$ sont les fonctions caractéristiques correspondant à deux distributions $\mathbb{P}\{(x,y) \rightarrow (x_1,y_1)\}$ et $\mathbb{P}\{(x_1,y_1) \rightarrow (x',0)\}$ respectivement. Nous allons préciser ces fonctions pour chaque réseau indépendamment. Normalement, $\varphi(\theta)$ est une certaine fonction particulière pour un réseau donné, tandis que $\Phi(\theta)$ est égale à $\phi_{x_1,y_1}(\theta)$ pour certain point $(x_1,y_1) \in \mathcal{L}$.

B.2 Réseau carré

Le réseau carré \mathcal{L}_n est défini comme le demi-plan supérieur du réseau \mathbb{Z}^2 :

$$\mathcal{L}_n = \{ (x,y) \in \mathbb{Z}^2 : y > 0 \}$$

(Fig. B.1a). La règle de convolution combinée avec l'invariance par translation conduit à :

$$\phi_{x,y}(\theta) = e^{ix\theta} \varphi^y(\theta) \quad \text{avec} \quad \varphi(\theta) \equiv \phi_{0,1}(\theta) \quad (\text{B.2})$$

La substitution de cette relation dans la formule de Bayes donne :

$$\phi_{x,y}(\theta) = \frac{1}{4} \left[\phi_{x-1,y}(\theta) + \phi_{x+1,y}(\theta) + \phi_{x,y-1}(\theta) + \phi_{x,y+1}(\theta) \right]$$

ce qui conduit à une équation quadratique pour la fonction $\varphi(\theta)$ (si l'on prend $x = 0$, $y = 1$) :

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{4} \left[e^{-i\theta} \varphi(\theta) + e^{i\theta} \varphi(\theta) + 1 + \varphi^2(\theta) \right]$$

La solution admissible¹ est :

$$\varphi(\theta) = 2 - \cos \theta - \sqrt{(2 - \cos \theta)^2 - 1} \quad (\text{B.3})$$

La transformée de Fourier inverse donne la distribution de probabilités de premier contact :

$$P(x, y ; x') = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{i(x-x')\theta} \varphi^y(\theta) \quad (\text{B.4})$$

La distribution de probabilités de premier contact $P(x, y ; x')$ a été calculée pour n'importe quel point $(x, y) \in \mathcal{L}_n$ et $x' \in \mathbb{Z}$. En utilisant cette distribution, on peut construire l'opérateur d'auto-transport brownien. Comme notre frontière actuelle est infinie (l'indice $x' \in \mathbb{Z}$), l'opérateur est représenté par la matrice infinie Q dont l'élément $Q_{j,k}$ est la probabilité de premier contact avec l'axe horizontal sur le point $(k, 0)$ pour les marches aléatoires partant du point $(j, 1)$:

$$Q_{j,k} \equiv P(j, 1 ; k) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{i(j-k)\theta} \varphi(\theta) \quad (\text{B.5})$$

On peut maintenant reproduire l'analyse du chapitre 2 afin de déterminer les propriétés spectrales de l'opérateur d'auto-transport brownien. Cette analyse étant tout à fait similaire (à la différence près que l'on a affaire à une surface infinie), on ne présente que les résultats importants.

La structure cyclique de la matrice Q permet d'expliciter ses valeurs propres :

$$q_\theta = 2 - \cos \theta - \sqrt{(2 - \cos \theta)^2 - 1} \quad \theta \in [0, 2\pi)$$

On trouve que le spectre de l'opérateur Q est continu, ce qui est une conséquence directe de la longueur infinie de la frontière. Pour les frontières finies (bornées) considérées au chapitre 2, le spectre de l'opérateur Q est toujours discret.

L'inversion de la relation précédente donne la densité d'états intégrée :

$$\mathcal{N}_2(q) = \frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{1-q}{2\sqrt{q}} \right)$$

Cette fonction a été utilisée dans la section 2.3 comme une approximation de la densité d'états intégrée pour une surface plane finie. Cette approximation devient de plus en plus précise lorsque la surface plane finie se rapproche de la surface infinie. La différentiation

¹L'équation quadratique pour la fonction $\varphi(\theta)$ possède deux solutions. Il faut alors choisir la solution telle que $\varphi(\theta) \leq 1$.

de $\mathcal{N}_2(q)$ par rapport à q conduit à la densité d'états différentielle :

$$\mathcal{D}_2(q) = \frac{1}{\pi} \frac{1+q}{q\sqrt{q_{max}-q}} \frac{1}{\sqrt{q-q_{min}}} \quad \text{avec} \quad q_{min} = 3 - \sqrt{8}, \quad q_{max} = 3 + \sqrt{8}$$

Notons le comportement de la fonction $\mathcal{D}_2(q)$ au voisinage du pôle q_{min} et du point 1 :

$$\mathcal{D}_2(q) \sim \frac{2+\sqrt{2}}{2^{1/4}\pi} \frac{1}{\sqrt{q-q_{min}}} \quad \mathcal{D}_2(1) = \frac{1}{\pi}$$

Nous remarquons une propriété intéressante du réseau carré normal : les valeurs propres de l'opérateur Q sont bornées inférieurement par $q_{min} = 3 - \sqrt{8}$, c'est-à-dire qu'il existe un «gap» entre les valeurs 0 et q_{min} . C'est une conséquence directe des inégalités suivantes sur la fonction caractéristique $\varphi(\theta)$:

$$\varphi(\pi) \leq \varphi(\theta) \leq \varphi(0)$$

B.3 Réseau hypercubique

La technique des fonctions caractéristiques présentée ci-dessus pour le réseau carré normal s'étend aisément au cas multidimensionnel. Nous considérons le demi-réseau hypercubique

$$\mathbb{Z}_+^d = \{ (x_1, \dots, x_d) \in \mathbb{Z}^d : x_d > 0 \}$$

dont la frontière $\partial\mathbb{Z}_+^d$ est un hyperplan représentant la surface plane. Pour chaque point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}_+^d$, on cherche la distribution $P(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ de probabilités de premier contact avec les points frontières $\mathbf{x}' \in \partial\mathbb{Z}_+^d$. Cette probabilité, introduite dans la section 2.1, résout le problème de Dirichlet pour chaque $\mathbf{x}' \in \partial\mathbb{Z}_+^d$:

$$\Delta P(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \in \mathbb{Z}_+^d) \quad P(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x} \in \partial\mathbb{Z}_+^d)$$

L'introduction de la fonction caractéristique $\phi_{\mathbf{x}}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ par la série de Fourier :

$$\phi_{\mathbf{x}}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = \sum_{\mathbf{x}' \in \partial\mathbb{Z}_+^d} P(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} x'_k \theta_k \right]$$

permet de réécrire le problème de Dirichlet précédent comme :

$$\Delta \phi_{\mathbf{x}}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = 0 \quad (\mathbf{x} \in \mathbb{Z}_+^d) \quad \phi_{\mathbf{x}}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} x_k \theta_k \right] \quad (\mathbf{x} \in \partial\mathbb{Z}_+^d)$$

La première relation correspond à la formule de Bayes, la deuxième est la condition aux limites. Afin d'obtenir une solution sous une forme explicite, on introduit la règle de convolution :

$$P(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \sum_{\mathbf{x}'' \in \mathbb{Z}^d : x''_d = 1} \mathbb{P}\{ \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}'' \} \mathbb{P}\{ \mathbf{x}'' \rightarrow \mathbf{x}' \}$$

On somme ici sur tous les points de l'hyperplan $\{\mathbf{x}'' \in \mathbb{Z}^d : x_d'' = 1\}$. Rappelons que la trajectoire aléatoire, qui va d'un point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}_+^d$ à un point $\mathbf{x}' \in \partial\mathbb{Z}_+^d$, peut se découper en deux parties : du point \mathbf{x} à un point \mathbf{x}'' du niveau $x_d'' = 1$ et du point \mathbf{x}'' au point \mathbf{x}' . Comme les deux parties sont indépendantes (propriété de Markov), la probabilité d'atteindre le point \mathbf{x}' en passant par \mathbf{x}'' est égale au produit des deux probabilités correspondantes. L'utilisation des fonctions caractéristiques permet de réécrire cette convolution comme le produit de deux fonction caractéristiques $\Phi_{\mathbf{x}}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ et $\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$. L'application successive de cette relation conduit à :

$$\phi_{\mathbf{x}}(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = \left[\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) \right]^{x_d} \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} x_k \theta_k \right]$$

La substitution de cette relation dans l'équation de Laplace discrète (formule de Bayes) débouche sur une équation quadratique pour la fonction φ_d :

$$\varphi_d^2 - 2 \left(d - \sum_{k=1}^{d-1} \cos \theta_k \right) \varphi_d + 1 = 0$$

dont la solution admissible est :

$$\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) = \left(d - \sum_{k=1}^{d-1} \cos \theta_k \right) - \sqrt{\left(d - \sum_{k=1}^{d-1} \cos \theta_k \right)^2 - 1}$$

On peut donc trouver la distribution de probabilités de premier contact par la transformée de Fourier inverse :

$$P(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta_1 \dots d\theta_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} (x_k - x'_k) \theta_k \right] \left[\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) \right]^{x_d}$$

Si l'on considérait le même problème pour le demi-réseau inférieur $\mathbb{Z}_-^d = \{(x_1, \dots, x_d) \in \mathbb{Z}^d : x_d < 0\}$, on obtiendrait exactement la même solution en remplaçant x_d par $-x_d$ grâce à la symétrie par réflexion. Nous utilisons donc la notation suivante :

$$H(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta_1 \dots d\theta_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \exp \left[i \sum_{k=1}^{d-1} (x_k - x'_k) \theta_k \right] \left[\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1}) \right]^{|x_d|} \quad (\text{B.6})$$

B.4 Réseau carré tourné de 45°

Reviendrons maintenant aux réseaux bidimensionnels et étudierons l'influence du choix d'un réseau particulier. Dans la suite, nous allons comparer les réseaux carré, hexagonal et triangulaire. Nous débuterons par un réseau carré tourné de 45° (Fig. B.1b). pour lequel chaque point frontière est connecté à deux nœuds de réseau (à la différence du réseau carré classique pour lequel chaque point frontière est connecté à un seul nœud).

Le réseau carré tourné de 45° peut être défini comme :

$$\mathcal{L}_r = \{ (x,y) : (x+y) \in \mathbb{Z}, (2x) \in \mathbb{Z}, (2y) \in \mathbb{Z}_+ \}$$

La règle de convolution s'écrit différemment pour les points avec les coordonnées entières et demi-entières :

$$\phi_{m+\frac{1}{2}, n+\frac{1}{2}}(\theta) = \phi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\theta) \phi_{m,n}(\theta) \quad \phi_{m,n}(\theta) = \phi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\theta) \phi_{m+\frac{1}{2}, n-\frac{1}{2}}(\theta) e^{-i\theta}$$

m et n étant nombres entiers. En prenant $\varphi(\theta) \equiv \phi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\theta) e^{-i\theta/2}$, nous avons

$$\phi_{x,y}(\theta) = e^{ix\theta} \varphi^{2y}(\theta)$$

pour n'importe quel point $(x,y) \in \mathcal{L}_r$. La substitution de cette représentation dans la formule de Bayes donne :

$$\phi_{x,y}(\theta) = \frac{1}{4} \left[\phi_{x-\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}}(\theta) + \phi_{x-\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}}(\theta) + \phi_{x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}}(\theta) + \phi_{x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}}(\theta) \right]$$

ce qui conduit à l'équation quadratique suivante pour la fonction $\varphi(\theta)$ (si l'on prend $x = y = \frac{1}{2}$) :

$$\varphi^2 - \left(\frac{2}{\cos(\theta/2)} \right) \varphi + 1 = 0$$

La solution admissible est :

$$\varphi(\theta) = \frac{1 - |\sin(\theta/2)|}{\cos(\theta/2)} \quad (\text{B.7})$$

d'où l'on tire la distribution de probabilités de premier contact :

$$P(x,y ; x') = \int_0^{\pi/2} \frac{2}{\pi} \frac{d\theta}{\cos \theta} \left(\frac{1 - \sin \theta}{\cos \theta} \right)^{2y} \cos 2(x - x')\theta$$

Pour le réseau carré tourné \mathcal{L}_r , chaque point de l'axe horizontal est lié à *deux* points du réseau. Par conséquent, le marcheur aléatoire sortant du point $(m,0)$ peut aller vers les points $(m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ avec la même probabilité. L'opérateur d'auto-transport brownien se définit donc comme :

$$Q_{m,n} = \frac{1}{2} \left[P(m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; n) + P(m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; n) \right] \quad (\text{B.8})$$

d'où l'on tire :

$$Q_{m,n} = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{i(m-n)\theta} \left(1 - |\sin(\theta/2)| \right)$$

A partir de cette relation, nous déterminons la densité d'états intégrée et la densité d'états différentielle :

$$\mathcal{N}(q) = \frac{2}{\pi} \arccos(1 - q) \quad \mathcal{D}(q) = \frac{2}{\pi \sqrt{2 - q}} \frac{1}{\sqrt{q}}$$

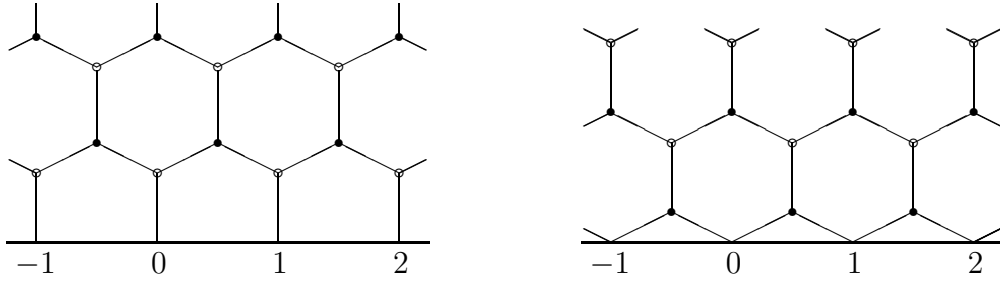


FIG. B.2 – Réseau hexagonal : deux types différents indexés respectivement 1 et 2 dans le texte.

A la différence du réseau carré classique, il n'y a pas de «gap» de valeurs propres. Les comportements au voisinage du pôle $q = 0$ et du point 1 sont :

$$\mathcal{D}(q) \sim \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{\sqrt{q}} \quad \mathcal{D}(1) = \frac{2}{\pi}$$

B.5 Réseau hexagonal

Il existe deux types de réseau hexagonal (représentés sur la figure B.2) que nous allons indexer 1 et 2 :

$$\mathcal{L}_{h,1} = \{ (x,y) : (x+2y) \in \mathbb{Z}, (2x) \in \mathbb{Z}, (2y) \in \mathbb{Z}_+ \}$$

$$\mathcal{L}_{h,2} = \{ (x,y) : (2x+y) \in \mathbb{Z}, (2x) \in \mathbb{Z}, (2y) \in \mathbb{Z}_+ \}$$

Par conséquent, il faut considérer deux problèmes différents.

La règle de convolution pour le réseau $\mathcal{L}_{h,1}$ s'écrit :

$$\phi_{x,y}^{(1)} = \begin{cases} \phi_{0,\frac{1}{2}}^{(1)}(\theta) \phi_{x,y-\frac{1}{2}}^{(1)}(\theta) & \text{si } y \notin \mathbb{Z} \\ \phi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{(2)}(\theta) \phi_{x+\frac{1}{2},y-\frac{1}{2}}^{(1)}(\theta) e^{i\theta/2} & \text{si } y \in \mathbb{Z} \end{cases}$$

Si l'on introduit les deux fonctions

$$\varphi_1(\theta) \equiv \phi_{0,\frac{1}{2}}^{(1)}(\theta) \quad \varphi_2(\theta) \equiv e^{-i\theta/2} \phi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{(2)}(\theta)$$

l'application de la règle de convolution et l'utilisation de l'invariance par translation donnent :

$$\phi_{x,y}^{(1)}(\theta) = \begin{cases} e^{ix\theta} \varphi_1^{y+\frac{1}{2}} \varphi_2^{y-\frac{1}{2}} & \text{si } y \notin \mathbb{Z} \\ e^{ix\theta} \varphi_1^y \varphi_2^y & \text{si } y \in \mathbb{Z} \end{cases}$$

Des expressions similaires s'obtiennent pour le deuxième réseau $\mathcal{L}_{h,2}$:

$$\phi_{x,y}^{(2)}(\theta) = \begin{cases} e^{ix\theta} \varphi_2^{y+\frac{1}{2}} \varphi_1^{y-\frac{1}{2}} & \text{si } y \notin \mathbb{Z} \\ e^{ix\theta} \varphi_2^y \varphi_1^y & \text{si } y \in \mathbb{Z} \end{cases}$$

(les rôles des fonctions φ_1 et φ_2 sont échangés). La substitution de ces relations dans la

formule de Bayes conduit à deux équations pour les fonctions $\varphi_1(\theta)$ et $\varphi_2(\theta)$:

$$\varphi_1 = \frac{1}{3} \left[1 + 2 \cos(\theta/2) \varphi_1 \varphi_2 \right] \quad \varphi_2 = \frac{1}{3} \left[2 \cos(\theta/2) + \varphi_1 \varphi_2 \right]$$

Les solutions admissibles sont :

$$\begin{aligned} \varphi_1(\theta) &= \frac{1}{3} \left[5 - 2 \cos^2(\theta/2) - 2 |\sin(\theta/2)| \sqrt{4 - \cos^2(\theta/2)} \right] \\ \varphi_2(\theta) &= \frac{1}{3} \left[\frac{2 + \cos^2(\theta/2) - |\sin(\theta/2)| \sqrt{4 - \cos^2(\theta/2)}}{\cos(\theta/2)} \right] \end{aligned}$$

Notons les inégalités suivantes :

$$\frac{1}{3} \leq \varphi_1(\theta) \leq 1 \quad 0 \leq \varphi_2(\theta) \leq 1$$

Pour le premier réseau hexagonal $\mathcal{L}_{h,1}$, l'opérateur d'auto-transport brownien s'obtient à l'aide de la relation (B.5), ce qui permet de reproduire l'analyse précédente. En particulier, on en tire les densités d'états intégrée et différentielle (avec $q_{min} = 1/3$) :

$$\mathcal{N}^{(1)}(q) = \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{10q - 3q^2 - 3}{4q}} \quad \mathcal{D}^{(1)}(q) = \frac{1}{\pi} \frac{1+q}{q\sqrt{3-q}} \frac{1}{\sqrt{q-q_{min}}}$$

Dans ce cas, il existe un «gap» de valeurs propres. Les comportements au voisinage du pôle q_{min} et au point $q = 1$ sont :

$$\mathcal{D}^{(1)}(q) \sim \frac{\sqrt{6}}{\pi} \frac{1}{\sqrt{q-q_{min}}} \quad \mathcal{D}^{(1)}(1) = \frac{\sqrt{3}}{\pi}$$

Pour le deuxième réseau hexagonal $\mathcal{L}_{h,2}$, l'opérateur d'auto-transport brownien peut s'obtenir par la relation (B.8) :

$$Q_{m,n} = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{i(m-n)\theta} \cos(\theta/2) \varphi_2(\theta)$$

Les densités d'états intégrée et différentielle sont alors :

$$\mathcal{N}^{(2)}(q) = \frac{2}{\pi} \arccos \left[\frac{1-q}{\sqrt{1-2q/3}} \right] \quad \mathcal{D}^{(2)}(q) = \frac{2}{\pi} \frac{2-q}{(3-2q)\sqrt{4/3-q}} \frac{1}{\sqrt{q}}$$

On trouve qu'il n'y pas de «gap» et que les comportements au voisinage du pôle $q = 0$ et au point $q = 1$ sont :

$$\mathcal{D}^{(2)}(q) \sim \frac{2}{\pi\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{q}} \quad \mathcal{D}^{(2)}(1) = \frac{2\sqrt{3}}{\pi}$$

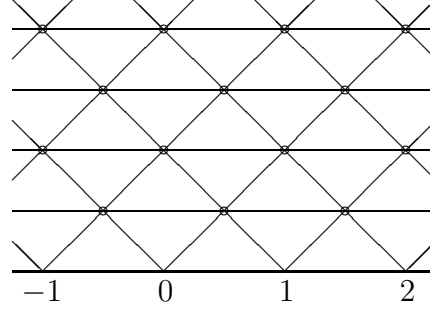


FIG. B.3 – Réseau triangulaire.

B.6 Réseau triangulaire

En utilisant la même technique, nous écrivons la règle de convolution pour le réseau triangulaire \mathcal{L}_t comme :

$$\phi_{0,y}(\theta) = \phi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(\theta) \phi_{\frac{1}{2},y-\frac{1}{2}}(\theta) e^{-i\theta} \quad \phi_{\frac{1}{2},y-\frac{1}{2}}(\theta) = \phi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(\theta) \phi_{0,y-1}(\theta)$$

L'introduction de $\varphi(\theta) \equiv \phi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(\theta) e^{-i\theta/2}$ permet d'en déduire :

$$\phi_{x,y}(\theta) = e^{ix\theta} \varphi^{2y}$$

La substitution de cette expression dans la formule de Bayes conduit à :

$$\phi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \frac{1}{6} \left[1 + e^{i\theta} + \phi_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} + \phi_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} + \phi_{0,1} + \phi_{1,1} \right]$$

ce qui donne pour la fonction $\varphi(\theta)$:

$$6\varphi = 2 \cos(\theta/2) + 2 \cos(\theta/2) \varphi^2 + 2 \cos \theta \varphi$$

d'où l'on tire :

$$\varphi(\theta) = \frac{1 + \sin^2(\theta/2) - |\sin(\theta/2)| \sqrt{3 + \sin^2(\theta/2)}}{\cos(\theta/2)} \quad (\text{B.9})$$

Nous définissons l'opérateur d'auto-transport brownien par la relation (B.8). Les densités d'états intégrée et différentielle sont :

$$\mathcal{N}(q) = \frac{2}{\pi} \arccos \left[\frac{1-q}{\sqrt{1+2q}} \right] \quad \mathcal{D}(q) = \frac{2}{\pi} \frac{2+q}{(1+2q)\sqrt{4-q}} \frac{1}{\sqrt{q}}$$

Dans ce cas, il n'y pas de «gap», les comportements au voisinage du pôle $q = 0$ et au point $q = 1$ sont :

$$\mathcal{D}(q) \sim \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{q}} \quad \mathcal{D}(1) = \frac{2}{\pi\sqrt{3}}$$

B.7 Marches aléatoires généralisées sur le réseau hexagonal

Dans cette section, nous allons légèrement généraliser la description précédente des marches aléatoires sur un réseau hexagonal. En effet, on peut considérer la formule de Bayes comme une équation de Laplace généralisée :

$$\phi_{x,y}(\theta) = \begin{cases} (1-p)\phi_{x,y-\frac{1}{2}}(\theta) + \frac{p}{2}\phi_{x-\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}}(\theta) + \frac{p}{2}\phi_{x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}}(\theta) \\ (1-p)\phi_{x,y+\frac{1}{2}}(\theta) + \frac{p}{2}\phi_{x-\frac{1}{2},y-\frac{1}{2}}(\theta) + \frac{p}{2}\phi_{x+\frac{1}{2},y-\frac{1}{2}}(\theta) \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

p étant un nombre réel donné. Lorsque p est compris entre 0 et 1, ce nombre a le sens d'une probabilité : $(1-p)$ est la probabilité du marcheur aléatoire de choisir un segment vertical (Fig. B.2), $p/2$ la probabilité de choisir l'un des segments diagonaux. La valeur $p = 2/3$ correspond aux marches aléatoires simples sur le réseau hexagonal.

La substitution de (B.10) dans la formule de Bayes permet d'obtenir un système d'équations pour les fonctions $\varphi_{1,2}(\theta)$:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= (1-p) + p \cos(\theta/2) \varphi_1 \varphi_2 \\ \varphi_2 &= (1-p) \varphi_1 \varphi_2 + p \cos(\theta/2) \end{aligned}$$

dont les solutions sont :

$$\varphi_1(\theta) = \left[\sqrt{1 + \left(\frac{p \sin(\theta/2)}{2\sqrt{1-p}} \right)^2} - \frac{|p \sin(\theta/2)|}{2\sqrt{1-p}} \right]^2 \quad (\text{B.11})$$

$$\varphi_2(\theta) = \frac{2 - p \sin^2(\theta/2) - |\sin(\theta/2)| \sqrt{4 - 4p + p^2 \sin^2(\theta/2)}}{2 \cos(\theta/2)} \quad (\text{B.12})$$

Comme précédemment, on calcule les densités d'états des valeurs propres de l'opérateur d'auto-transport brownien construit par ces marches aléatoires généralisées :

$$\mathcal{N}^{(1)}(q) = \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{1 - \frac{(1-p)(1-q)^2}{p^2 q}}$$

$$\mathcal{D}^{(1)}(q) = \frac{1}{\pi} \frac{1+q}{q \sqrt{(q_{\max} - q)(q - q_{\min})}} \quad \text{avec} \quad q_{\min} = 1-p, \quad q_{\max} = (1-p)^{-1}$$

La densité différentielle $\mathcal{D}^{(1)}(q)$ possède un pôle à $q = 1-p > 0$, autrement dit il existe un «gap» de valeurs propres. Notons qu'en faisant varier p , on peut obtenir n'importe quelle valeur de ce «gap» q_{\min} comprise entre 0 et 1. En particulier, lorsque p tend vers 0, toutes les valeurs propres se concentrent près de 1. Ces valeurs de p correspondent aux marches aléatoires qui essaient d'atteindre l'axe horizontal rapidement et qui par conséquent ne vont pas loin. Les comportements au voisinage du pôle et au point 1 sont :

$$\mathcal{D}^{(1)}(q) \sim \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2-p}{p(1-p)}} \frac{1}{\sqrt{q - q_{\min}}} \quad \mathcal{D}^{(1)}(1) = \frac{2\sqrt{1-p}}{\pi p}$$

Si l'on considère maintenant le deuxième réseau hexagonal, l'inversion de l'expression pour $\varphi_2(\theta)$ donne :

$$\mathcal{N}^{(2)}(q) = \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{q \frac{2-p-q}{1-pq}} \quad \mathcal{D}^{(2)}(q) = \frac{1}{\pi} \frac{2-p-pq}{\sqrt{2-p-q}(1-pq)} \frac{1}{\sqrt{q}}$$

Le pôle de la densité $\mathcal{D}^{(2)}(q)$ est toujours situé en $q_{min} = 0$ indépendamment de p . Les comportements au voisinage de ce pôle et au point $q = 1$ sont :

$$\mathcal{D}^{(2)}(q) \sim \frac{\sqrt{2-p}}{\pi} \frac{1}{\sqrt{q}} \quad \mathcal{D}^{(2)}(1) = \frac{2}{\pi \sqrt{1-p}}$$

Relations avec autres réseaux

Lorsque la valeur de p est positive ($0 < p < 1$), on peut attribuer un sens probabiliste aux marches aléatoires généralisées. Cependant, en examinant les expressions (B.11) et (B.12) plus attentivement, on peut trouver certaines relations étonnantes entre ces marches généralisées et les marches aléatoires simples sur d'autres réseaux.

- La valeur $p = 2/3$ correspond aux marches simples sur le réseau hexagonal.
- La substitution de $p = 1 - (3 - \sqrt{8})$ dans (B.11) conduit à l'expression :

$$\varphi_1(\theta) = \left(\sqrt{1 + \sin^2(\theta/2)} - |\sin(\theta/2)| \right)^2$$

qui coïncide avec l'expression (B.3) pour les marches aléatoires simples sur le réseau carré classique. Par conséquent, les opérateurs d'auto-transport brownien correspondant à ces deux processus pourtant différents seraient donc identiques.

- La correspondance la plus surprenante s'obtient pour (B.12) en prenant $p = 0$:

$$\varphi_2(\theta) = \frac{1 - |\sin(\theta/2)|}{\cos(\theta/2)}$$

autrement dit, ce processus correspond aux marches aléatoires sur le réseau carré tourné de 45° . Notons que $p = 0$ signifie formellement qu'un marcheur aléatoire n'a pas aucune possibilité d'atteindre l'axe horizontal.

- Finalement, la substitution d'une valeur a priori absurde, $p = -2$, dans (B.12) conduit à :

$$\varphi_2(\theta) = \frac{1 + \sin^2(\theta/2) - |\sin(\theta/2)| \sqrt{3 + \sin^2(\theta/2)}}{\cos(\theta/2)}$$

qui correspond aux marches aléatoires simples sur le réseau triangulaire.

Notons que les deux dernières relations sont uniquement *algébriques*, les marches aléatoires généralisées avec $p \leq 0$ n'ayant pas de sens probabiliste. Néanmoins, elles peuvent être utiles pour des calculs. De plus, les expressions (B.11) et (B.12) correspondent aux marches aléatoires généralisées qui reproduisent les marches simples sur des réseaux différents pour des valeurs particulières de p .

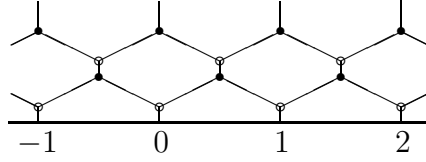


FIG. B.4 – Réseau hexagonal déformé.

Interprétation physique

Les marches aléatoires généralisées peuvent être interprétées sur le plan physique. En effet, si la probabilité $p/2$ de choisir l'un des segments diagonaux est petite, le déplacement dans cette direction doit être lent. Par conséquent, on peut remplacer ce mouvement sur un réseau hexagonal par des marches aléatoires simples (avec choix équiprobable) sur un réseau *déformé* où les segments verticaux sont plus courts que les segments diagonaux (Fig. B.4). Cette interprétation explique le fait que les marches aléatoires généralisées sur un réseau hexagonal tendent vers les marches aléatoires simples sur un réseau carré tourné de 45° lorsque le paramètre p tend vers 0. Physiquement, la différence entre les probabilités de choisir les différentes directions peut se comprendre aussi comme une différence en vitesse de déplacement dans chaque direction : les plus grandes probabilités correspondent aux plus grandes vitesses. On peut imaginer une application pratique de ces marches aléatoires généralisées dans le cas de phénomènes pour lesquels la diffusion est anisotrope (milieu inhomogène).

Analyse des distributions de probabilités de premier contact

Nous commençons par l'analyse de la distribution de probabilités de premier contact, basée sur la fonction $\varphi_1(\theta)$:

$$P(x) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{ix\theta} \varphi_1(\theta) \quad (\text{B.13})$$

Les éléments de l'opérateur d'auto-transport brownien sont : $Q_{m,n} = P(m-n)$.

- La limite $p \rightarrow 0$:

$$\varphi_1(\theta) = 1 \quad \Rightarrow \quad P(x) = \delta_{x,0}$$

on obtient donc la distribution δ car la valeur $p = 0$ «interdit» le mouvement du point $(0, \frac{1}{2})$ sauf le retour au point $(0,0)$.

- La limite $p \rightarrow 1$:

$$P(x) \rightarrow 0 \quad \text{pour tout } x$$

Plus précisément, dans cette limite, les probabilités $P(x)$ deviennent de plus en plus équidistribuées. Lorsque $p = 1$, le marcheur aléatoire ne peut pas rencontrer l'axe horizontal, et les marches se déplacent le long de l'axe horizontal.

Comme la valeur «aberrante» $p = -2$ correspond à des marches aléatoires réelles sur un réseau triangulaire, il peut être intéressant de considérer d'autres valeurs négatives de p (les valeurs p supérieures à 1 sont interdites car elles conduisent à une fonction φ_1

complexe ce qui est impossible dans notre problème). La vérification directe montre que :

$$\varphi_1(\theta ; p) = \varphi_1(\theta ; p') \quad \text{avec} \quad 0 < p' = \frac{p}{p-1} < 1$$

Une valeur négative p donne donc la même fonction caractéristique que la valeur «duale» $p' = p/(p-1)$ comprise entre 0 et 1. Cette dualité implique que les valeurs négatives de p ne peuvent pas conduire à une nouvelle distribution pour le premier réseau hexagonal. En revanche, les valeurs négatives de p correspondent à de nouvelles distributions pour le deuxième réseau hexagonal (fonction $\varphi_2(\theta)$).

Comportement asymptotique

Déterminons le comportement asymptotique de la distribution $P(x)$ pour les grandes valeurs de x . Tout d'abord, représentons la fonction $\varphi_1(\theta)$ comme :

$$\varphi(\theta) = \left[\sqrt{1 + \alpha^2 \sin^2(\theta/2)} - |\alpha \sin(\theta/2)| \right]^2 \quad \text{avec} \quad \alpha^2 = \frac{p^2}{4(1-p)} \quad (\text{B.14})$$

(on omet l'indice 1 dans la description suivante). Il est facile de calculer les dérivées de la fonction $\varphi(\theta)$ aux points 0 et π :

θ	φ	φ'	φ''	φ'''
0	1	$-\alpha$	α^2	$\alpha(1 - 3\alpha^2)/4$
π	q_{min}	0	$q_{min}\alpha(1 + \alpha^2)/2$	0

L'intégration de l'expression (B.13) par parties conduit à :

$$P(x) \simeq \frac{\alpha}{\pi x^2} + O(x^{-4})$$

ce que l'on réécrit sous une forme légèrement modifiée en supposant que $x \gg \alpha$:

$$P(x) \simeq \frac{\alpha}{\pi(\alpha^2 + x^2)} + O(x^{-4})$$

On obtient donc la distribution de Cauchy : $P(x)dx$ est la probabilité que le mouvement brownien atteigne l'intervalle $[x, x + dx]$ de l'axe horizontal en partant du point $(0, \alpha)$. Notons que les marches aléatoires considérées partent en fait du point $(0, \frac{1}{2})$. Cela signifie qu'en changeant le paramètre p (ou α), on peut rapprocher les mouvements issus de points différents. En se souvenant que la densité de la mesure harmonique étalée $\omega_{x,\Lambda}(s)$ présente le même comportement asymptotique lorsque s est suffisamment grand (voir chapitre 3), on peut formellement relier deux paramètres :

$$\Lambda = \alpha - 1$$

Cette analogie formelle permet d'utiliser les marches aléatoires généralisées sur le réseau hexagonal pour modéliser le mouvement brownien partiellement réfléchi. On obtient ainsi la correspondance suivante :

Problème	Λ	p
Dirichlet	0	$\sqrt{8} - 2$
Neumann	∞	1
Fourier	$0 < \Lambda < \infty$	$\sqrt{8} - 2 < p < 1$

B.8 Marches aléatoires généralisées sur le réseau carré

Comme pour le réseau hexagonal, on peut généraliser les marches aléatoires pour n'importe quel réseau régulier. Or, dans notre étude, le réseau carré occupe une place très importante. Soit $p/2$ la probabilité que le marcheur aléatoire choisisse l'un des segments horizontaux, et $(1-p)/2$ la probabilité qu'il choisisse l'un des segments verticaux. Dans ce cas, la formule de Bayes (équivalent de l'équation de Laplace) s'écrit :

$$\phi_{x,y}(\theta) = \frac{p}{2} \left(\phi_{x+1,y}(\theta) + \phi_{x-1,y}(\theta) \right) + \frac{1-p}{2} \left(\phi_{x,y+1}(\theta) + \phi_{x,y-1}(\theta) \right)$$

La substitution de l'expression (B.2) dans cette relation conduit à l'expression de $\varphi(\theta)$:

$$\varphi(\theta) = \left[\sqrt{1 + \alpha^2 \sin^2(\theta/2)} - |\alpha \sin(\theta/2)| \right]^2 \quad \text{avec} \quad \alpha^2 = \frac{p}{1-p} \quad (\text{B.15})$$

Notons que cette expression coïncide exactement avec (B.14). Par conséquent, les marches aléatoires généralisées sur le réseau carré et sur le premier réseau hexagonal ont les mêmes propriétés. En particulier, on peut utiliser le réseau carré pour modéliser des marches simples sur le réseau hexagonal, et vice versa. Les densités d'états sont :

$$\mathcal{N}(q) = \frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{1-q}{2\alpha\sqrt{q}} \right) \quad \mathcal{D}(q) = \frac{1}{\pi} \frac{1+q}{q\sqrt{q_{\max}-q}} \frac{1}{\sqrt{q-q_{\min}}}$$

$$q_{\min} = (\sqrt{1+\alpha^2} - \alpha)^2 \quad q_{\max} = (\sqrt{1+\alpha^2} + \alpha)^2$$

Les comportements au voisinage du pôle q_{\min} et au point 1 sont :

$$\mathcal{D}(q) \sim \frac{1}{\pi} \frac{1 - \alpha\sqrt{1+\alpha^2} + \alpha^2}{(\sqrt{1+\alpha^2} - \alpha)^2 \sqrt{\alpha}(1+\alpha^2)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{q-q_{\min}}} \quad \mathcal{D}(1) = \frac{1}{\pi\alpha}$$

En conclusion, on peut faire les deux observations suivantes :

1. Les réseaux considérés ci-dessus peuvent être séparés en deux groupes : ceux connectés aux points frontières par une seule liaison (réseau carré, réseau hexagonal de premier type) et ceux connectés par plusieurs liaisons (réseau carré tourné de 45° , réseau hexagonal de deuxième type, réseau triangulaire). Selon le groupe, les valeurs propres de l'opérateur d'auto-transport brownien défini sur la frontière de ces réseaux font ou ne font pas apparaître de «gap». En d'autres termes, pour le premier groupe, les valeurs propres sont bornées inférieurement par une constante q_{\min} strictement positive tandis que, pour le deuxième groupe, cette constante est toujours nulle. Notons que cette différence ne joue pas de rôle particulier lorsque l'on passe

à la limite continue.

2. L'étude des marches aléatoires généralisées montre que les différents types de réseau peuvent être pris en compte au travers d'un paramètre p (ou α). La variation de ce paramètre ne modifiant pas les propriétés de l'opérateur d'auto-transport brownien de manière drastique, on peut en conclure que l'utilisation du réseau carré pour discrétiser le problème continu n'introduit pas d'effets très spécifiques liés à ce réseau particulier. Autrement dit, si l'on prenait d'autres réseaux réguliers, on devrait obtenir *qualitativement* les mêmes résultats. Ce résultat justifie donc l'utilisation d'un seul réseau, et dans notre cas, du réseau carré.

Annexe C

Quelques démonstrations

C.1 Anneau circulaire

Déterminons le spectre de l'opérateur de Dirichlet-Neumann dans un anneau circulaire $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^2 : r_1 < |x| < r_2\}$ compris entre deux cercles concentriques de rayons r_1 et r_2 (Fig. C.1).

La frontière intérieure $\partial\Omega_1 = \{x \in \mathbb{R}^2 : |x| = r_1\}$ représente la surface de travail, tandis que la frontière extérieure $\partial\Omega_2 = \{x \in \mathbb{R}^2 : |x| = r_2\}$ correspond à la source. L'opérateur de Dirichlet-Neumann est associé au problème de Dirichlet suivant :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u = f \quad (x \in \partial\Omega_1), \quad u = 0 \quad (x \in \partial\Omega_2)$$

pour une fonction donnée $f : (\partial\Omega_1) \rightarrow \mathbb{R}$. En raison de la symétrie par rotation, les fonctions propres de l'opérateur \mathcal{M} sont toujours des harmoniques de Fourier $e^{im\varphi}$. Il suffit donc de considérer le problème réduit :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u(r_1, \varphi) = e^{im\varphi}, \quad u(r_2, \varphi) = 0$$

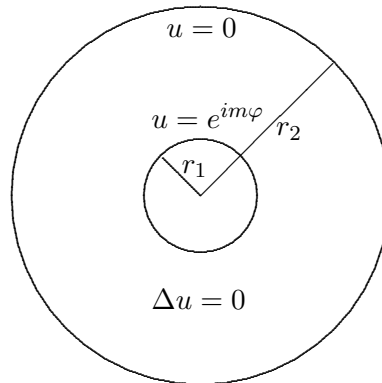


FIG. C.1 – Problème de Dirichlet réduit pour un anneau circulaire entre deux cercles concentriques de rayons r_1 et r_2 .

En utilisant la représentation (4.37), on trouve une solution de ce problème réduit :

$$u(r, \varphi) = (A_m r^m + B_m r^{-m}) e^{im\varphi}$$

avec deux conditions aux limites :

$$A_m r_1^m + B_m r_1^{-m} = 1 \quad A_m r_2^m + B_m r_2^{-m} = 0$$

d'où l'on tire aisément :

$$A_m = \frac{-r_1^{-m}}{(r_2/r_1)^{2m} - 1} \quad B_m = \frac{r_2^{2m} r_1^{-m}}{(r_2/r_1)^{2m} - 1}$$

La solution est donc :

$$u(r, \varphi) = -\frac{(r/r_1)^m - (r_2^2/r r_1)^m}{(r_2/r_1)^{2m} - 1} e^{im\varphi}$$

La dérivée normale prise sur la frontière $\partial\Omega_1$ est égale à :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{\partial\Omega_1} = -\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=r_1} = \frac{m}{r_1} \frac{(r_2/r_1)^{2m} + 1}{(r_2/r_1)^{2m} - 1} e^{im\varphi}$$

L'action de l'opérateur \mathcal{M} sur la fonction $e^{im\varphi}$ s'écrit :

$$[\mathcal{M}e^{im\varphi}] = \mu_m e^{im\varphi} \quad \mu_m = \frac{m}{r_1} \frac{(r_2/r_1)^{2m} + 1}{(r_2/r_1)^{2m} - 1} \quad (m \in \mathbb{Z}_+)$$

En raison de symétrie, on a $\mu_{-m} = \mu_m$, c'est-à-dire que les valeurs propres μ_m sont deux fois dégénérées. Lorsque la source tend vers l'infini ($r_2 \rightarrow \infty$), on retrouve le résultat précédent (4.38) :

$$\mu_m = \frac{|m|}{r_1} \quad (m \in \mathbb{Z})$$

Pour le mode $m = 0$, la solution est :

$$u_0(r, \varphi) = \frac{\ln(r/r_2)}{\ln(r_1/r_2)}$$

En prenant la dérivée normale sur le cercle $\partial\Omega_1$, on trouve la valeur propre minimale :

$$\mu_0 = \frac{1}{r_1} \frac{1}{\ln(r_2/r_1)}$$

Lorsque r_2 tend vers l'infini, cette valeur tend vers 0 comme on l'a vu au chapitre 4.

C.2 Couche sphérique

Considérons un anneau tridimensionnel (couche sphérique) $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^3 : r_1 < |x| < r_2\}$ dont la frontière représente la surface de travail (sphère de rayon r_1) et la source (sphère de rayon r_2). En raison de la symétrie sphérique, les harmoniques

sphériques $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont les fonctions propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann (voir sous-section 4.7.2). Considérons le problème réduit :

$$\Delta u = 0 \quad (x \in \Omega), \quad u(r_1, \theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad u(r_2, \theta, \varphi) = 0$$

D'après la représentation générale (4.40), la solution de ce problème est :

$$u(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{r^{-l-1} r_1^{-l} r_2^{2l+1}}{(r_2/r_1)^{2l+1} - 1} - \frac{r^l r_1^{-l}}{(r_2/r_1)^{2l+1} - 1} \right) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

En prenant la dérivée normale sur la sphère $\partial\Omega_1$, on trouve :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_{\partial\Omega_1} = - \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=r_1} = \frac{1}{r_1} \frac{l + (l+1)(r_2/r_1)^{2l+1}}{(r_2/r_1)^{2l+1} - 1} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

On en conclut que les valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann sont :

$$\mu_{l,m} = \frac{1}{r_1} \frac{(l+1) + l(r_1/r_2)^{2l+1}}{1 - (r_1/r_2)^{2l+1}}$$

On voit par ailleurs que ces valeurs propres sont $(2l+1)$ fois dégénérées. A la limite $r_2 \rightarrow \infty$, on retrouve le résultat (4.42) :

$$\lim_{r_2 \rightarrow \infty} \mu_{l,m} = \frac{l+1}{r_1}$$

Le problème avec la source à l'intérieur se résout de manière identique :

$$u(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{r^l r_2^{-l}}{1 - (r_1/r_2)^{2l+1}} - \frac{r^{-l-1} r_1^{2l+1} r_2^{-l}}{1 - (r_1/r_2)^{2l+1}} \right) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

En prenant la dérivée normale sur la sphère $\partial\Omega_2$, on trouve les valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann :

$$\mu_{l,m} = \frac{1}{r_2} \frac{l + (l+1)(r_1/r_2)^{2l+1}}{1 - (r_1/r_2)^{2l+1}}$$

A la limite $r_1 \rightarrow 0$, on retrouve le résultat (4.41) :

$$\lim_{r_1 \rightarrow 0} \mu_{l,m} = \frac{l}{r_2}$$

C.3 Opérateur de Dirichlet-Neumann dans une boule d -dimensionnelle

Dans cette annexe, nous déduisons¹ les valeurs propres de l'opérateur de Dirichlet-Neumann pour une boule $B = \{x \in \mathbb{R}^d : |x| < 1\}$ de rayon 1 dans l'espace d -dimensionnel ($d \geq 3$). L'avantage essentiel de la boule est tient à ce que la dérivée normale coïncide

¹L'idée de cette démonstration a été proposée par S. Shadchin. Bien que ce résultat doive être classique, nous n'avons pu le trouver dans la littérature.

avec la dérivée par rapport à la coordonnée radiale. En effet, l'opérateur de Laplace s'écrit en coordonnées sphériques comme :

$$\Delta = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_{ang}$$

Δ_{ang} étant l'opérateur de Laplace angulaire. La symétrie par rotation permet de séparer les coordonnées angulaires et la coordonnée radiale r . Autrement dit, la représentation $u(r, \vec{n}) = R(r)\Phi(\vec{n})$ permet de réduire l'équation de Laplace $\Delta u = 0$ aux deux équations suivantes :

$$\frac{1}{r^{d-3}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial R(r)}{\partial r} = \lambda R(r) \quad - \quad \Delta_{ang} \Phi(\vec{n}) = \lambda \Phi(\vec{n}) \quad (\text{C.1})$$

\vec{n} étant la direction vers le point sur la sphère $\partial B = \{x \in \mathbb{R}^d : |x| = 1\}$, et λ une constante. La substitution de $R(r) = r^\alpha$ dans la première équation conduit à la relation $\lambda = \alpha(\alpha + d - 2)$. Dans la suite, nous allons considérer la deuxième équation.

Opérateur de Laplace angulaire

Nous utilisons le fait que le spectre de l'opérateur de Laplace angulaire Δ_{ang} est discret, ses fonctions propres, dénotées comme $Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n})$, formant une base complète de l'espace $L^2(\partial B)$ (par exemple, dans le cas tridimensionnel, les fonctions propres $Y_{l,m}^{(3)}(\vec{n})$ sont les harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$). La complétude de leur base peut être exprimée par une représentation de la fonction δ de Dirac sur la sphère :

$$\delta(\vec{n}_1 - \vec{n}_2) = \sum_{l,m} Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n}_1) Y_{l,m}^{(d)*}(\vec{n}_2) \quad (\text{C.2})$$

Afin de déterminer le spectre de l'opérateur de Laplace angulaire (deuxième relation dans (C.1)), nous allons trouver une autre représentation pour cette fonction δ en termes de polynômes ne dépendant que de l'angle entre deux vecteurs \vec{n}_1 et \vec{n}_2 .

Nous utilisons la fonction de Green² pour l'espace d -dimensionnel :

$$g(x_1, x_2) = \frac{1}{|x_1 - x_2|^{d-2}}$$

qui satisfait à l'équation de Poisson suivante :

$$\Delta g(x_1, x_2) = -(d-2)C_d \delta(x_1 - x_2) \quad (\text{C.3})$$

La constante C_d représente l'aire de la sphère ∂B de rayon 1 : $C_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$. On peut représenter la distance entre deux point x_1 et x_2 comme :

$$|x_1 - x_2| = \left(r_1^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta + r_2^2 \right)^{1/2}$$

²Pour alléger les expressions, nous avons fait passer le facteur de normalisation $(d-2)C_d$ vers la partie droite de l'équation de Poisson.

où r_i ($i = 1, 2$) est la distance entre le point x_i et l'origine O , θ est l'angle entre les deux directions Ox_1 et Ox_2 . Supposons que $r_1 < r_2$. La fonction de Green étant régulière pour $x_1 \neq x_2$, on peut la développer en série :

$$g(x_1, x_2) = \frac{1}{(r_1^2 - 2r_1r_2 \cos \theta + r_2^2)^{(d-2)/2}} = \frac{1}{r_2^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \quad (C.4)$$

$P_l^{(d)}(z)$ étant les polynômes de Gegenbauer [47] (par exemple, $P_l^{(3)}(z)$ sont les polynômes de Legendre). Une représentation similaire peut être obtenue pour $r_1 > r_2$. De façon générale, on écrit :

$$g(x_1, x_2) = \Theta(r_1 - r_2) \left[\frac{1}{r_1^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] + \Theta(r_2 - r_1) \left[\frac{1}{r_2^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] \quad (C.5)$$

$\Theta(x)$ étant la fonction de Heaviside³.

On peut maintenant appliquer la partie radiale de l'opérateur de Laplace à la fonction $g(x_1, x_2)$ sous la forme (C.5). D'une part, on a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial r_1} = & \delta(r_1 - r_2) \left[\frac{1}{r_1^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] - \Theta(r_1 - r_2) \left[\frac{1}{r_1^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} (l + d - 2) \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] \\ & - \delta(r_2 - r_1) \left[\frac{1}{r_2^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] + \Theta(r_2 - r_1) \left[\frac{1}{r_2^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} l \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{l-1} P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] \end{aligned}$$

Le premier et le troisième termes se compensent. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_1^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r_1} r_1^{d-1} \frac{\partial}{\partial r_1} g(x_1, x_2) = & - \frac{\delta(r_1 - r_2)}{r_1^{d-1}} \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l + d - 2) P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] + \Theta(r_1 - r_2) \left[\frac{1}{r_1^d} \sum_{l=0}^{\infty} l(l + d - 2) \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] \\ & + \Theta(r_2 - r_1) \left[\frac{1}{r_1^2 r_2^{d-2}} \sum_{l=0}^{\infty} l(l + d - 2) \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l^{(d)}(\cos \theta) \right] \end{aligned}$$

D'autre part, l'application de l'opérateur de Laplace Δ à la fonction de Green $g(x_1, x_2)$ donne la fonction de Dirac $\delta(x_1 - x_2)$ qui peut être représentée en coordonnées sphériques. On a alors :

$$\frac{1}{r_1^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r_1} r_1^{d-1} \frac{\partial}{\partial r_1} g(x_1, x_2) + \frac{1}{r_1^2} \Delta_{ang} g(x_1, x_2) = -\frac{(d-2)C_d}{r_1^{d-1}} \delta(r_1 - r_2) \delta(\vec{n}_1 - \vec{n}_2)$$

³Formellement, cette fonction est définie par :

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x > 0 \\ 0, & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

Comme pour la fonction de Dirac δ , il faut la comprendre au sens des distributions [137].

\vec{n}_i ($i = 1, 2$) représentant toujours les vecteurs directeurs de Ox_i . En comparant les deux dernières expressions, on aboutit à deux relations importantes :

$$(d-2)C_d \delta(\vec{n}_1 - \vec{n}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+d-2) P_l^{(d)}(\cos \theta) \quad (C.6)$$

$$-\Delta_{ang} P_l^{(d)}(\cos \theta) = l(l+d-2) P_l^{(d)}(\cos \theta) \quad (C.7)$$

La première relation correspond à une représentation alternative de la fonction $\delta(\vec{n}_1 - \vec{n}_2)$. En la comparant avec (C.2), on obtient une règle de sommation :

$$P_l^{(d)}(\cos \theta) = \frac{(d-2)C_d}{2l+d-2} \sum_m Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n}_1) Y_{l,m}^{(d)*}(\vec{n}_2) \quad (C.8)$$

La substitution de cette expression dans la deuxième relation (C.7) conduit immédiatement aux valeurs propres $\lambda_{l,m}$ de l'opérateur de Laplace angulaire :

$$\lambda_{l,m} = l(l+d-2)$$

On voit que ces valeurs propres ne dépendent pas de l'indice m ce qui reflète leur dégénérescence. On trouve cette dégénérescence facilement si l'on prend $\vec{n}_1 = \vec{n}_2 = \vec{n}$ dans la relation (C.8) et que l'on intègre sur la sphère. L'intégration d'une constante $P_l^{(d)}(1)$ (partie gauche) donne l'aire de la sphère C_d . Pour intégrer la partie droite, on utilise la normalisation des fonctions propres $Y_{l,m}^{(d)}$:

$$\int_{\partial B} Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n}) Y_{l,m}^{(d)*}(\vec{n}) d\vec{n} = 1$$

Après intégration, la somme sur l'indice m est donc égale au nombre de fonctions propres d'indice l donné, c'est-à-dire à la dégénérescence n_l de la valeur propre λ_l . On trouve donc :

$$P_l^{(d)}(1)C_d = \frac{(d-2)C_d}{2l+d-2} n_l$$

Il nous reste à trouver la valeur particulière $P_l^{(d)}(1)$. La substitution $r_1 = r$ et $r_2 = 1$ (avec $r < 1$) et $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$) dans le développement (C.4) conduit à :

$$\frac{1}{(1-2r+r^2)^{(d-2)/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l P_l^{(d)}(1)$$

D'autre part, on connaît le développement de la fonction à gauche :

$$\frac{1}{(1-r)^{d-2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+d-3)!}{(d-3)! l!} r^l$$

En comparant ces deux séries, on obtient :

$$P_l^{(d)}(1) = \frac{(l+d-3)!}{(d-3)! l!}$$

Finalement, on trouve la dégénérescence n_l de la l -ième valeur propre :

$$n_l = \frac{2l+d-2}{d-2} \frac{(l+d-3)!}{(d-3)! l!} = 2C_{l+d-3}^{l-1} + C_{l+d-3}^l \quad (\text{C.9})$$

où C_n^k sont les coefficients binomiaux. Lorsque l tend vers l'infini, on obtient le comportement asymptotique :

$$n_l \sim \frac{2}{(d-2)!} l^{d-2} \quad (l \rightarrow \infty)$$

En utilisant cette relation, on peut calculer la densité d'états intégrée $\mathcal{N}_d(\mu)$, c'est-à-dire, le nombre de valeurs propres inférieures à μ (en tenant compte de leur dégénérescence) :

$$N_\mu = \sum_{l=0}^{[\mu]} n_l \simeq \int_0^\mu \frac{2 l^{d-2}}{(d-2)!} dl = \frac{2}{(d-1)!} \mu^{d-1}$$

où $[\mu]$ est la partie entière de μ .

Opérateur de Dirichlet-Neumann

D'après l'analyse du spectre de l'opérateur de Laplace angulaire, on déduit la forme générale d'une solution régulière⁴ de l'équation de Laplace dans une boule d -dimensionnelle :

$$u(r, \vec{n}) = \sum_{l,m} u_{l,m} r^l Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n})$$

les coefficients $u_{l,m}$ restant à déterminer par la condition aux limites. Si l'on utilise la condition de Dirichlet $u = f$, on peut décomposer la fonction f sur la base des fonctions propres $Y_{l,m}^{(d)}$: les $u_{l,m}$ deviennent les coefficients de cette décomposition. L'application de la dérivée normale à cette solution conduit à :

$$[\mathcal{M}f](\vec{n}) = \left(\frac{\partial}{\partial n} u(x) \right)_{x \in \partial B} = \left(\frac{\partial}{\partial r} u(x) \right)_{r=1} = \sum_{l=0}^{\infty} u_{l,m} l Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n})$$

On a donc trouvé le résultat de l'application de l'opérateur de Dirichlet-Neumann \mathcal{M} à une fonction f donnée. Par conséquent, on peut voir que les fonctions propres de cet opérateur coïncident avec les fonctions propres $Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n})$ de l'opérateur de Laplace angulaire :

$$\mathcal{M} Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n}) = \mu_l Y_{l,m}^{(d)}(\vec{n}), \quad \mu_l = l \quad l \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

⁴On ne considère pas les solutions r^{-l-d+2} qui sont singulières à l'origine.

Comme la base de ces fonctions est complète, nous avons déterminé l'intégralité du spectre de l'opérateur de Dirichlet-Neumann. Bien évidemment, les valeurs propres μ_l présentent la même dégénérescence n_l que les valeurs propres $\lambda_{l,m}$ de l'opérateur de Laplace angulaire (voir l'expression (C.9)).

C.4 Potentiel du demi-réseau

Dans cette annexe, nous montrerons que la fonction $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ définie au chapitre 2 est le potentiel du demi-réseau \mathbb{Z}_+^d . Rappelons la définition de cette fonction : si $x_d \cdot x'_d > 0$, on a :

$$g_0(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_d) = \sum_{j=1}^{\min\{|x_d|, |x'_d|\}} H_d(x_1, \dots, x_{d-1}, |x_d - x'_d| + 2j - 1 ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, 0) \quad (\text{C.10})$$

et sinon, $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$.

La probabilité $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ de premier contact avec le point frontière \mathbf{x}' en partant du point \mathbf{x} a été calculée dans l'annexe B.3. Par définition, le potentiel $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est invariant par translation le long de l'hyperplan $x_d = 0$ (la frontière du demi-réseau). Il est donc commode de représenter chaque point $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^d$ sur la forme $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_\perp, x_d)$ en séparant la dernière coordonnée.

On peut maintenant vérifier que la fonction $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est un vrai potentiel, solution du problème (2.12) :

$$\Delta g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x} \in \mathbb{Z}_+^d), \quad g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \in \partial \mathbb{Z}_+^d)$$

La condition aux limites s'obtient par définition : $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$ si $x_d = 0$.

Dans le domaine \mathbb{Z}_+^d , il faut montrer que l'application de l'opérateur de Laplace discret à la fonction $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ donne la fonction $-\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}$. Cette démonstration, basée sur une vérification directe, est assez technique et fastidieuse.

En supposant que $x_d > 0$ et $x'_d > 0$, on considère les trois cas suivants :

- Si $x_d > x'_d$, la somme dans (C.10) est limitée par x'_d (la valeur de $\min\{|x_d|, |x'_d|\}$), et donc la sommation ne dépend pas du point \mathbf{x} . On peut alors échanger la sommation et l'opérateur de Laplace discret Δ :

$$\Delta g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{j=1}^{x'_d} \Delta H_d(\mathbf{x}_\perp, x_d - x'_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_\perp, 0) = 0$$

car la fonction $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ obéit à l'équation de Laplace discrète (voir annexe B.3).

- Si $x_d < x'_d$, on représente l'opérateur de Laplace discret en séparant la dernière coordonnée x_d :

$$\Delta = \Delta_\perp + \Delta_{x_d}$$

où le premier opérateur agit sur les coordonnées x_1, \dots, x_{d-1} , tandis que le deuxième

opérateur agit sur la coordonnée x_d . On calcule d'abord :

$$\Delta_{\perp} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{i=1}^{d-1} \left(g_0(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i ; \mathbf{x}') + g_0(\mathbf{x} - \mathbf{e}_i ; \mathbf{x}') - 2g_0(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') \right)$$

(les \mathbf{e}_i sont les vecteurs unitaires des directions du réseau \mathbb{Z}^d). Comme Δ_{\perp} n'agit pas sur la coordonnée x_d , on peut échanger cet opérateur et la sommation sur j dans la définition de la fonction g_0 :

$$\begin{aligned} \Delta_{\perp} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{j=1}^{x_d} \sum_{i=1}^{d-1} & \left(H_d(\mathbf{x}_{\perp} + \mathbf{e}_i, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) + H_d(\mathbf{x}_{\perp} - \mathbf{e}_i, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) \right. \\ & \left. - 2H_d(\mathbf{x}_{\perp}, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) \right) \end{aligned}$$

La fonction $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ obéissant à l'équation de Laplace, on peut réécrire la deuxième somme :

$$\Delta_{\perp} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = - \sum_{j=1}^{x_d} \Delta_{x_d} H_d(\mathbf{x}_{\perp}, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) \quad (\text{C.11})$$

On passe maintenant à l'autre terme $\Delta_{x_d} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$:

$$\begin{aligned} \Delta_{x_d} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= g_0(\mathbf{x}_{\perp}, x_d + 1 ; \mathbf{x}') + g_0(\mathbf{x}_{\perp}, x_d - 1 ; \mathbf{x}') - 2g_0(\mathbf{x}_{\perp}, x_d ; \mathbf{x}') = \\ & \sum_{j=1}^{x_d+1} H_d(\mathbf{x}_{\perp}, x'_d - (x_d + 1) + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) + \sum_{j=1}^{x_d-1} H_d(\mathbf{x}_{\perp}, x'_d - (x_d - 1) + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) - \\ & 2 \sum_{j=1}^{x_d} H_d(\mathbf{x}_{\perp}, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) \end{aligned}$$

Les termes dans ces sommes se regroupent donc ainsi :

$$\Delta_{x_d} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{j=1}^{x_d} \Delta_{x_d} H_d(\mathbf{x}_{\perp}, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_{\perp}, 0) \quad (\text{C.12})$$

En tenant compte de la relation (C.11), on trouve enfin :

$$\Delta g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$$

- Si $x_d = x'_d$, on doit légèrement modifier le calcul de $\Delta_{x_d} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. En effet, comme

$\min\{x_d + 1, x_d\} = x_d$, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta_{x_d} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= g_0(\mathbf{x}_\perp, x_d + 1 ; \mathbf{x}') + g_0(\mathbf{x}_\perp, x_d - 1 ; \mathbf{x}') - 2g_0(\mathbf{x}_\perp, x_d ; \mathbf{x}') = \\ &= \sum_{j=1}^{x_d} H_d(\mathbf{x}_\perp, x'_d - (x_d + 1) + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_\perp, 0) + \sum_{j=1}^{x_d-1} H_d(\mathbf{x}_\perp, x'_d - (x_d - 1) + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_\perp, 0) - \\ &= 2 \sum_{j=1}^{x_d} H_d(\mathbf{x}_\perp, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_\perp, 0) \end{aligned}$$

Dans cette expression, la première somme par rapport à j est prise entre $j = 1$ et $j = x_d$ (au lieu d'aller jusqu'à $j = x_d + 1$ comme dans le cas précédent). Par conséquent, les termes se regroupent de la même façon que dans (C.12), mais avec un terme manquant :

$$\Delta_{x_d} g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \left(\sum_{j=1}^{x_d} \Delta_{x_d} H_d(\mathbf{x}_\perp, x'_d - x_d + 2j - 1 ; \mathbf{x}'_\perp, 0) \right) - H_d(\mathbf{x}_\perp, 0 ; \mathbf{x}'_\perp, 0)$$

La somme compense alors celle de la relation (C.11), tandis que le dernier terme est égal à $\delta_{\mathbf{x}_\perp, \mathbf{x}'_\perp}$ grâce à la condition aux limites sur la fonction $H_d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. En ajoutant la condition $x_d = x'_d$ sous la forme d'un symbole δ_{x_d, x'_d} , on trouve finalement :

$$\Delta g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}$$

Nous avons donc démontré que $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est un potentiel de demi-réseau.

C.5 Potentiel de la bande infinie

L'introduction d'une source plane au chapitre 2 nécessite le calcul du potentiel d'une bande infinie de largeur h bornée par deux hyperplans parallèles :

$$\Omega_h = \{(x_1, \dots, x_d) \in \mathbb{Z}^d : 0 < x_d < h\}$$

Nous rappelons que l'un de ces hyperplans est la frontière du demi-réseau \mathbb{Z}_+^d , tandis que l'autre représente la source plane à distance h .

La démonstration du fait que la fonction $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ introduite par la relation (2.38) au chapitre 2 est le potentiel de cette bande infinie est presque identique à celle de l'annexe C.4 (pour le potentiel du demi-réseau). Comme précédemment, cette démonstration est basée sur la vérification directe que la fonction $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ résout le problème suivant :

$$\Delta g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \quad (\mathbf{x} \in \Omega_h), \quad g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0 \quad (\mathbf{x} \in \partial\Omega_h)$$

Comme cette vérification est très technique mais relativement simple, on n'en présente qu'une description schématique par étapes :

1. Par définition, la condition aux limites $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$ est satisfaite lorsque $x_d = 0$.
2. La condition aux limites sur l'autre hyperplan (source) s'obtient en substituant la hauteur h à la coordonnée x_d dans l'expression (2.38). Il est facile de vérifier que la fonction $H(x_1, \dots, x_d ; x'_1, \dots, x'_{d-1}, h)$, introduite par la relation (2.39), est toujours

nulle (voir l'expression (2.41)).

3. On démontre que la fonction $H(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ obéit à l'équation de Laplace dans le demi-réseau \mathbb{Z}_+^d (par conséquent, dans la bande infinie Ω_h).
4. On vérifie que la fonction $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ satisfait à l'équation de Laplace lorsque $x_d < x'_d$ ou $x_d > x'_d$, tandis que dans le cas $x_d = x'_d$, l'application de l'opérateur de Laplace donne la fonction $-\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}$. Cette vérification s'effectue de la même façon que dans l'annexe C.4.

On peut donc constater que la fonction $g_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est le potentiel de la bande infinie Ω_h .

C.6 Problème de symétrie de l'opérateur d'auto-transport brownien

Dans la sous-section 2.1.3, nous avons discuté la construction de l'opérateur d'auto-transport brownien Q à partir de la distribution de probabilités de premier contact $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ dans un domaine Ω . En introduisant la connectivité au réseau $q(\mathbf{x})$ comme étant le nombre de plus proches voisins (dans Ω) du point frontière \mathbf{x} , nous avons défini la matrice Q par :

$$Q_{j,k} = \frac{1}{q(\mathbf{x}_j)} \sum_{\mathbf{x} \in \Omega : |\mathbf{x} - \mathbf{x}_j| = 1} P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}_k) \quad (\text{C.13})$$

Nous avons ensuite constaté que cette définition n'est pas satisfaisante car la matrice n'est plus symétrique. Cette propriété étant importante pour l'analyse spectrale, nous discutons le problème de la symétrie dans cette annexe. En particulier, nous allons montrer la relation suivante :

$$q(\mathbf{x}_j)Q_{j,k} = q(\mathbf{x}_k)Q_{k,j} \quad (\text{C.14})$$

Cette «quasi-symétrie» de la matrice Q contredit la symétrie $Q_{j,k} = Q_{k,j}$ s'il existe une paire des points frontières pour lesquels $q(\mathbf{x}_j) \neq q(\mathbf{x}_k)$. Or, à l'exception du cas plane, toute frontière discrète possède de tels points.

La démonstration de la relation (C.14) peut être basée sur la représentation des probabilités $Q_{j,k}$ au sens combinatoire. En effet, la probabilité $P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ qu'une marche aléatoire X_t partant du point $\mathbf{x} \in \Omega$ rencontre la frontière $\partial\Omega$ au point \mathbf{x}' pour la première fois peut être représentée comme la somme suivante :

$$P_{\partial\Omega}(\mathbf{x} ; \mathbf{x}') = \sum_{t=1}^{\infty} \mathbb{P}\{X_{\mathbb{T}} = \mathbf{x}' : \mathbb{T} = t\}$$

\mathbb{T} étant le temps d'arrêt sur la frontière : $\mathbb{T} = \inf\{t \geq 0 : X_t \in \partial\Omega\}$. Chaque terme $\mathbb{P}\{X_{\mathbb{T}} = \mathbf{x}' : \mathbb{T} = t\}$ est la probabilité de contacter le point \mathbf{x}' en faisant exactement t pas aléatoires. Cette probabilité correspond à une fraction du nombre $N_t(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')$ de «bonnes» trajectoires (passant du point \mathbf{x} au point \mathbf{x}' en t pas sans rencontrer la surface durant la marche) par rapport au nombre $(2d)^t$ de toutes les trajectoires en t pas (à chaque pas, on choisit au hasard une parmi $2d$ directions) :

$$\mathbb{P}\{X_{\mathbb{T}} = \mathbf{x}' : \mathbb{T} = t\} = \frac{N_t(\mathbf{x} ; \mathbf{x}')}{(2d)^t}$$

En utilisant la relation (C.13), on peut exprimer la probabilité $Q_{j,k}$ comme :

$$Q_{j,k} = \frac{1}{q(\mathbf{x}_j)} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{N_t(j,k)}{(2d)^t}$$

où $N_t(j,k)$ est le nombre de «bonnes» trajectoires entre les points frontières j et k ayant $t + 1$ pas (un pas supplémentaire est nécessaire pour quitter le point frontière j). Comme le nombre $N_t(j,k)$ compte les trajectoires entre deux points sans souci de leur direction, ce nombre est symétrique vis-à-vis de la permutation de j et k : $N_t(j,k) = N_t(k,j)$. On obtient donc :

$$q(\mathbf{x}_j)Q_{j,k} = \sum_{t=1}^{\infty} \frac{N_t(j,k)}{(2d)^t} = \sum_{t=1}^{\infty} \frac{N_t(k,j)}{(2d)^t} = q(\mathbf{x}_k)Q_{k,j}$$

La relation (C.14) est alors démontrée. Notons que la démonstration n'est presque pas modifiée si l'on se trouve en présence d'une source. Dans ce cas, la condition sur les «bonnes» trajectoires est qu'elles ne doivent rencontrer ni la frontière, ni la source durant la marche.

C.7 Calcul direct du noyau de l'opérateur d'étalement

Au chapitre 3, nous avons mentionné le calcul direct du noyau de l'opérateur d'étalement continu T_Λ . Ce calcul a été utilisé pour la première fois comme une justification du passage à la limite continue. L'approche par le mouvement brownien partiellement réfléchi a été ensuite développée. Bien que ce calcul direct ne joue pas de rôle important, il est intéressant car il ne fait pas appel à tout le formalisme associé aux processus stochastiques. Dans cette annexe, nous allons présenter ce calcul direct (mais sans démonstration mathématique des passages «délicats»).

Nous rappelons qu'un élément $(T_\varepsilon)_{jk}$ de l'opérateur d'étalement (discret) est la probabilité que la marche aléatoire partant du site j et subissant des réflexions sur la frontière avec la probabilité ε soit finalement absorbée sur le site k . On peut utiliser la représentation intégrale des éléments de l'opérateur T_ε obtenue au chapitre 2 pour le cas plane :

$$(T_\varepsilon)_{j,k} = (1 - \varepsilon) \int_0^\pi \frac{d\theta}{\pi} \frac{\cos[(j - k)\theta]}{1 - \varepsilon\varphi_2(\theta)} \quad (\text{C.15})$$

Pour une surface continue, on ne cherche pas la probabilité d'être absorbé en un point (c'est un événement ponctuel dont la probabilité est nulle), mais plutôt la probabilité d'être absorbé dans un intervalle infinitésimal ds . Autrement dit, on cherche la densité de probabilité $T_\Lambda(s_0, s)$ que le marcheur aléatoire partant du point s_0 soit finalement absorbé sur l'intervalle $(s, s + ds)$. Nous avons introduit ici deux coordonnées continues $s_0 = ja$ et $s = ka$, où le paramètre de discrétisation a est très petit (à la fin, $a \rightarrow 0$). Dans l'hypothèse où la longueur ds de l'intervalle est fixée et bien supérieure à a , on calcule la probabilité d'être absorbé sur l'intervalle $(s, s + ds)$ en sommant les valeurs de $(T_\varepsilon)_{jk}$ par

rapport à l'indice k entre s/a et $s/a + ds/a$:

$$T_{\Lambda}(s_0, s) ds = \sum_{n=0}^{[ds/a]} (T_{\varepsilon})_{\frac{s_0}{a}, \frac{s}{a} + n}$$

où $[ds/a]$ désigne la partie entière de ds/a . En utilisant la représentation intégrale ci-dessus, on trouve :

$$T_{\Lambda}(s_0, s) ds = \int_0^{\pi} \frac{d\theta}{\pi} \left[1 + \Lambda \left(\frac{1 - \varphi_2(\theta)}{a} \right) \right]^{-1} \sum_{n=0}^{[ds/a]} \cos \left(\frac{s - s_0}{a} + n \right) \theta$$

La somme des cosinus peut être explicitée à l'aide des relations trigonométriques :

$$\sum_{k=1}^n \sin k\theta = \frac{\cos \theta/2 - \cos(2n+1)\theta/2}{2 \sin \theta/2} \quad \sum_{k=1}^n \cos k\theta = \frac{\sin(2n+1)\theta/2 - \sin \theta/2}{2 \sin \theta/2}$$

De plus, il est utile de faire le changement de variable $k = \theta/a$, d'où l'on tire :

$$T_{\Lambda}(s_0, s) ds = \int_0^{\pi/a} \frac{a dk}{\pi} \left[1 + \Lambda \left(\frac{1 - \varphi_2(ka)}{a} \right) \right]^{-1} \times \\ \left(\cos(s - s_0)k \frac{\sin(2[\frac{ds}{a}] + 1)\frac{ka}{2} - \sin \frac{ka}{2}}{2 \sin \frac{ka}{2}} - \sin(s - s_0)k \frac{\cos \frac{ka}{2} - \cos(2[\frac{ds}{a}] + 1)\frac{ka}{2}}{2 \sin \frac{ka}{2}} \right)$$

En utilisant le fait que a est très petit, on remplace la fonction $\varphi_2(ka)$ par son développement au voisinage de 0 : $\varphi_2(ka) \simeq 1 - ka$. L'application de la même opération aux sinus et aux cosinus réduit les fractions correspondantes à $[ds/a]$ et $ka[(ds/a) + 1/2]^2 - 1/2$ respectivement. Le deuxième terme, d'ordre de a , est négligeable dans la limite $a \rightarrow 0$. On obtient donc :

$$T_{\Lambda}(s_0, s) ds \simeq \int_0^{\pi/a} \frac{a[ds/a] dk}{\pi} \frac{\cos k(s - s_0)}{1 + \Lambda k}$$

Lorsque $a \rightarrow 0$, la limite supérieure d'intégration tend vers l'infini, d'où l'on tire :

$$T_{\Lambda}(s_0, s) = \int_0^{\infty} \frac{dk}{\pi} \frac{\cos k(s - s_0)}{1 + \Lambda k}$$

Cette technique se généralise aisément dans deux directions. Premièrement, on peut calculer le noyau de l'opérateur d'étalement pour un hyperplan dans l'espace multidimensionnel \mathbb{R}^d . La forme intégrale (C.15) représentant les éléments de l'opérateur d'étalement discret T_{ε} comme les coefficients de Fourier de la fonction $(1 - \varepsilon)/(1 - \varepsilon\varphi_2(\theta))$ se généralise de façon triviale. En effet, il suffit de remplacer la fonction $\varphi_2(\theta)$ par son analogue multidimensionnel $\varphi_d(\theta_1, \dots, \theta_{d-1})$ et l'intégration par rapport à θ par l'intégration par rapport aux $\theta_1, \dots, \theta_{d-1}$, avec les facteurs exponentiels correspondants (voir chapitre 2 et annexe B). On

reproduit ensuite le calcul précédent pour chaque direction. En particulier, dans la limite $a \rightarrow 0$, on utilise le développement suivant : $\varphi_d(ak_1, \dots, ak_{d-1}) \simeq 1 - a(k_1^2 + \dots + k_{d-1}^2)^{1/2}$. Enfin, on obtient le noyau de l'opérateur d'étalement T_Λ :

$$T_\Lambda(s, s') = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{dk_1 \dots dk_{d-1}}{(\pi)^{d-1}} \frac{\cos k_1(s_1 - s'_1) \dots \cos k_{d-1}(s_{d-1} - s'_{d-1})}{1 + \Lambda(k_1^2 + \dots + k_{d-1}^2)^{1/2}}$$

Deuxièmement, on peut faire les mêmes calculs en présence d'une source à distance finie⁵. En effet, l'opérateur d'auto-transport brownien Q a été calculé au chapitre 2 pour une bande infinie de largeur N , $\Omega = \{(x_1, x_2) \in \mathbb{Z}^2 : 0 < x_2 < N\}$. En particulier, la forme intégrale (C.15) s'applique à l'opérateur d'étalement discret T_ε si l'on remplace la fonction $\varphi_2(\theta)$ par la fonction plus complexe $\varphi_2(\theta)\psi_{N,1}^{(0)}(\theta)$ (voir section 2.2.7), où :

$$\psi_{N,1}^{(0)}(\theta) = \frac{1 - \varphi_2^{2N-2}(\theta)}{1 - \varphi_2^{2N}(\theta)}$$

Comme l'on s'intéresse à la limite continue ($a \rightarrow 0$), il faut fixer la hauteur h de la source par la condition $h = Na$. On peut maintenant reproduire les calculs précédents où nous avons remplacé la variable d'intégration θ par ka et développé la fonction $\varphi_2(ka)$ en série pour $a \rightarrow 0$: $\varphi_2(ka) \simeq 1 - ka$. Dans notre cas, il faut développer la fonction $\varphi_2(ka)\psi_{h/a,1}^{(0)}(ka)$ en tenant compte du fait que h/a tend vers l'infini lorsque a tend vers 0 :

$$\varphi_2(ka)\psi_{h/a,1}^{(0)}(ka) \simeq 1 - ak \frac{1 + e^{-2hk}}{1 - e^{-2hk}}$$

L'utilisation de cette expression dans le calcul précédent (au lieu de $\varphi_2(ka) \simeq 1 - ak$) permet d'obtenir le noyau suivant :

$$T_\Lambda^{(h)}(s_0, s) = \int_0^\infty \frac{dk}{\pi} \frac{\cos k(s - s_0)}{1 + \Lambda k \coth[hk]}$$

Il est parfois plus commode de remplacer $\cos k(s - s_0)$ par $e^{-ik(s-s_0)}$ en effectuant l'intégration sur tout l'axe réel :

$$T_\Lambda^{(h)}(s_0, s) = \int_{-\infty}^\infty \frac{dk}{2\pi} \frac{e^{-ik(s-s_0)}}{1 + \Lambda k \coth[hk]} \quad (\text{C.16})$$

⁵Comme précédemment, le noyau de l'opérateur d'étalement peut être obtenu par l'analyse probabiliste du mouvement brownien partiellement réfléchi. Notons que ce type de calcul est bien plus fastidieux (du point de vue technique) en présence d'une source à distance finie. Pour cette raison, nous ne les avons pas présentés au chapitre 3.

L'extension pour le cas multidimensionnel s'obtient directement :

$$T_{\Lambda}^{(h)}(s, s') = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1 \dots dk_{d-1}}{(2\pi)^{d-1}} \frac{e^{-i[k_1(s_1-s'_1) + \dots + k_{d-1}(s_{d-1}-s'_{d-1})]}}{1 + \Lambda|k| \coth(h|k|)} \quad |k| = \sqrt{k_1^2 + \dots + k_{d-1}^2} \quad (\text{C.17})$$

Nous rappelons le sens probabiliste de cette quantité (voir chapitre 3) : $T_{\Lambda}^{(h)}(s, s')ds'$ est la probabilité que le mouvement brownien partiellement réfléchi issu du point frontière s soit finalement arrêté (absorbé) au voisinage infinitésimal ds' du point frontière s' , sans avoir rencontré la source (hyperplan $\{x \in \mathbb{R}^d : x_d = h\}$) durant la marche.

Bibliographie

- [1] M.S. Agranovich, *Elliptic Boundary Problems*, in “Partial Differential Equations IX”, Ed. by M.S. Agranovich, Yu.V. Egorov, M.S. Shubin, EMS 79, Springer, 1997.
- [2] M.S. Agranovich, B.Z. Katsenelenbaum, A.N. Sivov, N.N. Voitovich, *Generalized Method of Eigenoscillations in Diffraction Theory*, Wiley-VCH, 1999.
- [3] G. Allaire, *Analyse numérique et optimisation*, Ecole Polytechnique, 2002.
- [4] J.S. Andrade jr., M. Filoche, B. Sapoval, *Analytical Approximation for Diffusion-Reaction Processes in Rough Pores*, Europhys. Lett. **55** (4), 573-579, 2001.
- [5] J.S. Andrade jr., H.F. da Silva, M. Baquil, B. Sapoval, *Transition from Knudsen to Molecular Diffusion in Activity of Absorbing Irregular Interfaces*, Phys. Rev. E **68**, 041608, 2003.
- [6] R.D. Armstrong, R.A. Burnham, *The effect of Roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode*, J. Electroanal. Chem. **72**, 257, 1976.
- [7] R.F. Bass, *Diffusions and Elliptic Operators*, Springer, 1998.
- [8] M.S. Birman, M.Z. Solomyak, *Spectral Theory of Self-Adjoint Operators in Hilbert Space*, D.Reidel Publishing Company, 1987.
- [9] R. Blender, W. Dieterich, T. Kirchhoff, B. Sapoval, *Impedance of fractal interfaces*, J. Phys. A **23**, 1225, 1990.
- [10] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Volume 2, Plenum Press, New York, 1970.
- [11] A.N. Borodin, P. Salminen, *Handbook of Brownian Motion : Facts and Formulae*, Birkhauser Verlag, Basel-Boston-Berlin, 1996.
- [12] J. Bourgain, *On the Hausdorff Dimension of Harmonic Measure in Higher Dimensions*, Invent. Math. **87**, 477-483, 1987.
- [13] S.V. Bozhokin, D.A. Parshin, *Fractals and Multifractals*, M : R&C Dynamics (en russe), 2001.
- [14] L. Carleson, *Selected Problems on Exceptional Sets*, D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1967.

- [15] L. Carleson, *Estimates of Harmonic Measure*, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A I Math. **7**, 25-32, 1982.
- [16] L. Carleson, *On the Support of Harmonic Measure for Sets of Cantor Type*, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A I Math. **10**, 113-123, 1985.
- [17] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd Ed., 1959.
- [18] W.H. Chen, *Linear Network Design and Synthesis*, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [19] A. Chhabra, R.V. Jensen, *Direct Determination of the $f(\alpha)$ Singularity Spectrum* Phys. Rev. Lett **62**, 1327-1330, 1989.
- [20] Th.H. Cormen, Ch.E. Leiserson, R.L. Rivest, C. Stein, *Introduction to Algorithms*, 2nd Ed. The MIT Press, McGraw-Hill Book Company, 2001.
- [21] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1956.
- [22] P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford : Clarendon Press, 1958.
- [23] B. Duplantier, *Harmonic Measure Exponents for Two-Dimensional Percolation*, Phys. Rev. Lett. **82** (20), 3940-3943, 1999.
- [24] B. Duplantier, *Two-Dimensional Copolymers and Exact Conformal Multifractality*, Phys. Rev. Lett. **82** (5), 880-883, 1999.
- [25] B. Duplantier, *Conformally Invariant Fractals and Potential Theory*, Phys. Rev. Lett. **84** (7), 1363-1367, 2000.
- [26] B. Duplantier, *Conformal Fractal Geometry and Boundary Quantum Gravity*, arXiv :math-ph/0303034, 2003.
- [27] M. Ebn Touhami, E. Chassaing, M. Cherkaoui, *Modelisation of Ni-P Electroless Deposition in Ammoniacal Solutions*, Electrochemica Acta **48**, 3651-3658, 2003.
- [28] Yu. Egorov, *Pseudo-differential Operators, Singularities, Applications*, Basel, Boston, Berlin : Birkhauser, 1997.
- [29] C.J.G. Evertsz, B. Mandelbrot, *Harmonic Measure Around a Linearly Self-Similar Tree*, J. Phys. A : Math. Gen. **25**, 1781-1797, 1992.
- [30] K.J. Falconer, *Fractal Geometry. Mathematical Foundations and Applications*, John Wiley and Sons, Chichester, 1990.
- [31] M. Felici, M. Filoche, B. Sapoval, *Diffusional Screening in the Human Pulmonary Acinus*, J. Appl. Physiol. **94**, 2010-2016, 2003.
- [32] M. Felici, B. Sapoval, M. Filoche, *Renormalized Random Walk Study of the Efficiency of the Mammalian Pulmonary Acinus*, Phys. Rev. Lett. **92**, 068101, 2004.

- [33] M. Felici, *Physique du transport diffusif de l'oxygène dans le poumon humain* (Physics of the Diffusive Transport of the Oxygen in the Human Lung), PhD Thesis at Ecole Polytechnique, France, 2003.
- [34] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, Volumes I and II, Second Edition, 1971.
- [35] M. Filoche, B. Sapoval, *A Simple Method to Compute the Response of Non-Homogeneous and Irregular Interfaces : Electrodes and Membranes*, J. Phys. I France **7**, 1487-1498, 1997.
- [36] M. Filoche, B. Sapoval, *Can One Hear the Shape of an Electrode ? II. Theoretical Study of the Laplacian Transfer*, Eur. Phys. J. B **9**, 755-763, 1999.
- [37] M. Filoche, B. Sapoval, *Transfer Across Random versus Deterministic Fractal Interfaces*, Phys. Rev. Lett. **84** (25), 5776-5779, 2000.
- [38] M. Filoche, B. Sapoval, *Shape-Dependency of Current through Non-Linear Irregular Electrodes*, Electrochimica Acta **46**, 213-220, 2000.
- [39] M. Filoche, J.S. Andrade Jr., B. Sapoval, *Mathematical Aspects of Deactivation Processes of Rough Catalytic Surfaces*, Proceedings of LAWNP'03, Salvadore da Bahia, 28 Sept.-3 Oct. 2003, sera publié à *Physica A*.
- [40] M. Filoche, J.S. Andrade Jr., B. Sapoval, *Deactivation Dynamics of Rough Reactive Surfaces* (soumis à AICHE).
- [41] M. Freidlin, *Functional Integration and Partial Differential Equations*, Annals of Mathematics Studies, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1985.
- [42] K.O. Friedrichs, *Pseudo-differential Operators : An Introduction Lectures*, New York : New York University, 1970.
- [43] F.R. Gantmacher, *Matrix Theory*, Volumes I and II, 1959.
- [44] J.B. Garnett, D.E. Marshall, *Harmonic Measure*, Cambridge University Press (à paraître).
- [45] J.B. Garnett, *Applications of Harmonic Measure*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [46] J.-F. Gouyet, *Physics and Fractal Structures*, Springer, 1996.
- [47] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, Academic Press, 1980.
- [48] D.S. Grebenkov, *Propriétés de l'opérateur d'auto-transport brownien*, Rapport de stage à l'Ecole Polytechnique, France, 2000.
- [49] D.S. Grebenkov, *Approximate Distribution of Hitting Probabilities for a Regular Surface with Compact Support in 2D*, Proceedings of European Summer School 2001 "Asymptotic Combinatorics with Application to Mathematical Physics", 221-242, 2002.

- [50] D.S. Grebenkov, M. Filoche, B. Sapoval, *Spectral Properties of the Brownian Self-Transport Operator*, Eur. Phys. J. B **36** (2), 221-231, 2003.
- [51] D.S. Grebenkov, A.A. Lebedev, M. Filoche, B. Sapoval, *Multifractal Properties of the Harmonic Measure on Two- and Three-Dimensional Koch Boundaries* (à soumettre à Phys. Rev. E)
- [52] P. Grisvard, *Elliptic Problems in Nonsmooth Domains*, MSM 24, Pitman Advanced Publishing Program, 1985.
- [53] P. Grisvard, *Singularities in Boundary Value Problems*, RMA 22, Masson, Springer-Verlag, 1992.
- [54] R. Gutfraind, B. Sapoval, *Active Surface and Adaptability of Fractal Membranes and Electrodes*, J. Phys. (France) I **3**, 1801-1818, 1993.
- [55] B. Haefeli-Bleuer, E.R. Weibel, *Morphometry of the Human Pulmonary Acinus*, Anat. Rec. **220**, 401-414, 1988.
- [56] T.C. Halsey, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff, I. Procaccia, B.I. Shraiman, *Fractal Measures and Their Singularities : The Characterization of Strange Sets*, Phys. Rev. A **33**, 1141-1151, 1986.
- [57] T.C. Halsey, *The Double Layer Impedance at a Rough Surface : A Perturbative Approach*, Phys. Rev. A **36**, 5877, 1987.
- [58] T.C. Halsey, *Frequency Dependence of the Double Layer Impedance at a Rough Surface*, Phys. Rev. A **35**, 3512, 1987.
- [59] T.C. Halsey, M. Leibig, *Stretched-Exponential Relaxation at a Self-Similar Surface*, Phys. Rev. A **43**, 7087, 1991.
- [60] T.C. Halsey, M. Leibig, *Random Walks and the Double Layer Impedance*, Europhysics Letters **14**, 815, 1991.
- [61] T.C. Halsey, M. Leibig, *The Double Layer Impedance at a Rough Surface : A Random Walk Approach*, Electrochimica Acta **36**, 1699, 1991.
- [62] T.C. Halsey, M. Leibig, *The Double Layer Impedance at a Rough Surface : Theoretical Results*, Annals of Physics **219**, 109, 1992.
- [63] L. Hörmander, *The Analysis of Linear Partial Differential Operators*, 4 volumes ; Berlin : Springer, 1983-1985.
- [64] K. Ito, H.P. McKean, *Diffusion Processes and Their Sample Paths*, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
- [65] N. Jacob, *Pseudo-differential Operators and Markov Processes*, Berlin : Akademie-Verlag, 1996.
- [66] J. Jacod, A.N. Shiryaev, *Limit Theorems for Stochastic Processes*, 2nd Ed., Springer, 2003.

- [67] P. Jones, T. Wolff, *Hausdorff Dimension of Harmonic Measure in the Plane*, Acta Math. **161**, 131, 1988.
- [68] P. Jones, N.G. Makarov, *Density Properties of Harmonic Measure*, Ann. of Math. **142** (2), 427-455, 1995.
- [69] T. Kaplan, L.J. Gray, *Effect of Disorder on a Fractal Model for the AC Response of a Rough Interface*, Phys. Rev. B **32**, 7360-7366, 1985.
- [70] M. Keddam, H. Takenouti, *Fonctions de transfert complexes aux interfaces fractals : un traitement basé sur le modèle de Von Koch*, C. R. Acad. Sc. Paris **302**, série II, 281-284, 1986.
- [71] M. Keddam, H. Takenouti, *Impedance of Fractal Interfaces : New Data on the Von Koch Model*, Electrochimica Acta **33**, 445, 1988.
- [72] C.E. Kenig, *Harmonic Analysis Techniques for Second Order Elliptic Boundary Value Problems*, Providence : AMS, 1994.
- [73] D.A. Kessler, J. Koplik, H. Levine, *Pattern Selection in Fingered Growth Phenomena*, Advances in Physics **37**, 255-339, 1988.
- [74] D.E. Knuth, *The Art of Computer Programming*, Volume I : Fundamental Algorithms (3rd Ed.), Volume II : Seminumerical Algorithms (3rd Ed.), Volume III : Sorting and Searching (2nd Ed.), Reading, Massachusetts : Addison-Wesley, 1997, 1998.
- [75] G. Kortüm, *Treatise on Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1965.
- [76] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theoretical Physics : Electrodynamics of Continuous Media*, Oxford, London, New York : Pergamon Press, 1960.
- [77] M.L. Lapidus, *Fractal Drum, Inverse Spectral Problems for Elliptic Operators and a Partial Resolution of the Weyl-Berry Conjecture*, Trans. Amer. Math. Soc. **325** (2), 465-529, 1991.
- [78] A.E. Larsen, D.G. Grier, T.C. Halsey, *Double Layer Relaxation at Rough Electrodes*, Phys. Rev. E **52** (RC), R2161, 1995.
- [79] G.F. Lawler, *Intersections of Random Walks*, Boston : Birkhauser, 1996.
- [80] M. Leibig, T.C. Halsey, *The Double Layer Impedance at a Rough Surface : Numerical Results* J. Electroanal. Chem. **358**, 77, 1993.
- [81] R. de Levie, *The Influence of Surface Roughness of Solid Electrodes on Electrochemical Measurements*, Electrochimica Acta **10**, 113-130, 1965.
- [82] P. Lévy, *Processus Stochastiques et Mouvement Brownien*, Paris, Gauthier-Villard, 1948-1965.
- [83] J.L. Lions, E. Magenes, *Problèmes aux limites non homogènes et applications*, 3 volumes, Paris : Dunod, 1968-1970.

- [84] R.Sh. Liptser, A.N. Shiriyayev, *Theory of Martingales*, Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [85] S.H. Liu, *Fractal Model for the AC Response of a Rough Interface*, Phys. Rev. Lett. **55**, 529-532, 1985.
- [86] S.H. Liu, T. Kaplan, L.J. Gray, *AC Response of Fractal Interfaces*, Solid State Ionics **18&19**, 65-71, 1986.
- [87] *Modern Electroplating*, Ed. F. A. Lowenheim, Third Ed., John Wiley & Sons, 1974.
- [88] J.R. Macdonald, *Linear Relaxation : Distributions, Thermal Activation, Structure, and Ambiguity*, J. Appl. Phys. **62** (11), R51-R62, 1987.
- [89] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy : Old Problems and New Developments* Electrochimica Acta **35**, 1483, 1990.
- [90] B.M. Makarov, M.G. Goluzina, A.A. Lodkin, A.N. Podkorytov, *Selected Problems in Real Analysis*, M : Nauka (en russe), 1992.
- [91] N.G. Makarov, *On the Distortion of Boundary Sets Under Conformal Mapping* Proc. Lond. Math. Soc. **51**, 369, 1985.
- [92] N.G. Makarov, *Fine Structure of Harmonic Measure*, St. Petersburg Math. J. **10** (2), 217-267, 1999.
- [93] K. Malek, M.-O. Coppens, *Effects of Surface Roughness on Self- and Transport Diffusion in Porous Media in the Knudsen Regime*, Phys. Rev. Lett. **87**, 125505, 2001.
- [94] B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, San Francisco, Freeman, 1982.
- [95] B. Mandelbrot, *Fractals : Form, Chance, and Dimension*, San Francisco, Freeman, 1977.
- [96] V.G. Maz'ya, B.A. Plamenevskii, N.F. Morozov, L. Stupyalis, *Elliptic Boundary Value Problems*, Providence : AMS, 1984.
- [97] P. Meakin, *Fractals, Scaling and Growth far from Equilibrium*, Cambridge University Press, 1998.
- [98] P. Meakin, *Dimensionalities for the Harmonic and Ballistic Measures of Fractal Aggregates*, Phys. Rev. A **33**, 1365-1371, 1986.
- [99] P. Meakin, B. Sapoval, *Random-walk Simulation of the Response of Irregular or Fractal Interfaces and Membranes*, Phys. Rev. A **43**, 2993, 1991.
- [100] P. Meakin, B. Sapoval, *Simulation of the Impedance of Two-Dimensional Porous Electrodes*, Phys. Rev. A **46**, 1022-1034, 1992.
- [101] A. Le Méhauté, G. Crepy, *Sur quelques propriétés de transferts électrochimiques en géométrie fractale*, C. R. Acad. Sc. Paris **294**, série II, 685-688, 1982.

- [102] A. Le Méhauté, A. de Guibert, M. Delaye, C. Filippi, *Note d'information de la cinétique des échanges d'énergies et de matières sur les interfaces fractales*, C. R. Acad. Sc. Paris **294**, série II, 835-837, 1982.
- [103] S.G. Mohanty, *Lattice Path Counting and Applications*, Academic Press, 1979.
- [104] J.-C. Nédélec, *Acoustic and Electromagnetic Equations : Integral Representations for Harmonic Problems*, in "Applied Mathematical Sciences" (144), Springer, 2001.
- [105] L. Nyikos, T. Pajkossy, *Fractal Dimension and Fractional Power Frequency-Dependent Impedance of Blocking Electrodes*, Electrochimica Acta **30**, 1533-1540, 1985.
- [106] L. Nyikos, T. Pajkossy, *Diffusion to Fractal Surfaces*, Electrochem. Acta **31** (10), 1347-1350, 1986.
- [107] L. Nyikos, T. Pajkossy, *Electrochemistry at Fractal Interfaces : the Coupling of AC and DC Behaviour at Irregular Electrodes*, Electrochem. Acta **35** (10), 1567-1572, 1990.
- [108] T. Pajkossy, L. Nyikos, *Diffusion to Fractal Surfaces. II. Verification of Theory*, Electrochem. Acta **34** (2), 171-179, 1989.
- [109] T. Pajkossy, L. Nyikos, *Diffusion to Fractal Surfaces. III. Linear Sweep and Cyclic Voltammograms*, Electrochem. Acta **34** (2), 181-186, 1989.
- [110] T. Pajkossy, *Electrochemistry at Fractal Surfaces*, J. Electroanal. Chem. **300**, 1-11, 1991.
- [111] T. Pajkossy, *Impedance of Rough Capacitive Electrodes*, J. Electroanal. Chem. **364**, 111-125, 1994.
- [112] S.C. Port, C.J. Stone, *Brownian Motion and Classical Potential Theory*, New York, Academic Press, 1978.
- [113] C. Pozrikidis, *Introduction to Theoretical and Computational Fluid Dynamics*, Oxford University Press, 1997.
- [114] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C : the Art of Scientific Computing*, 2nd Ed., Cambridge University Press, 1993.
- [115] D.R.J. Revuz, M. Yor, *Continuous Martingales and Brownian Motion*, Berlin, Springer, 1991, 1999.
- [116] G.F. Roach, *Green's functions*, 2nd Ed., Cambridge University Press, 1982.
- [117] H. Ruiz-Estrada, R. Blender, W. Dieterich, *AC Response of Fractal Metal-Electrolyte Interfaces*, J. Phys. : Condens. Matter **6**, 10509-10517, 1994.
- [118] K.K. Sabelfeld, N.A. Simonov, *Random Walks on Boundary for Solving PDEs*, Utrecht, The Netherlands, 1994.
- [119] B. Sapoval, *Les Fractales*, Paris, Aditech, 1990.

- [120] B. Sapoval, *Universalités et Fractales : Jeux d'Enfant ou Délits d'Initié ?*, Paris, Flammarion, 1997.
- [121] B. Sapoval *Fractal Electrodes and Constant Phase Angle Response : Exact Examples and Counter Examples*, Solid State Ionics **23**, 253-259, 1987.
- [122] B. Sapoval, J.-N. Chazalviel, J. Peyrière, *Electrical Response of Fractal and Porous Interfaces*, Phys. Rev. A **38**, 5867, 1988.
- [123] B. Sapoval, E. Chassaing, *Exchange across Fractal and Porous Interfaces : Experimental Determination of a Frequency Dependent Scale-Length for a Blocking Electrode*, Physica A **157**, 610-617, 1989.
- [124] B. Sapoval, R. Gutfraind, *Iteration Study and Information Fractal for $d = 2$ Electrodes*, in "Surface Disordering, Growth, Roughening and Phase Transitions", 285-293, 1993.
- [125] B. Sapoval, R. Gutfraind, P. Meakin, M. Keddam, H. Takenouti, *Equivalent-Circuit, Scaling, Random-Walk Simulation, and an Experimental Study of Self-Similar Fractal Electrodes and Interfaces*, Phys. Rev. E **48**, 3333-3344, 1993.
- [126] B. Sapoval, *General Formulation of Laplacian Transfer Across Irregular Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **73**, 3314, 1994.
- [127] B. Sapoval, S. Russ, J.P. Korb, D. Petit, *Nuclear Relaxation in Irregular or Fractal Pores*, Fractals **4** (4), 453-462, 1996.
- [128] B. Sapoval, *Transport Across Irregular Interfaces : Fractal Electrodes, Membranes and Catalysts*, in "Fractals and Disordered Systems", Eds. A. Bunde, S. Havlin, Springer, 233-261, 1996.
- [129] B. Sapoval, M. Filoche, K. Karamanos, R. Brizzi, *Can One Hear the Shape of an Electrode ? I. Numerical Study of the Active Zone in Laplacian Transfer*, Eur. Phys. J. B **9**, 739-753, 1999.
- [130] B. Sapoval, J.S. Andrade Jr., M. Filoche, *Catalytic Effectiveness of Irregular Interfaces and Rough Pores : the Land Surveyor Approximation*, Chem. Eng. Science **56**, 5011, 2001.
- [131] B. Sapoval, M. Filoche and E. Weibel, *Branched Structures, Acinus Morphology and Optimal Design of Mammalian Lungs*, in "Branching in nature" Ed. by V. Fleury, J.-F. Gouyet and M. Leonetti, EDP Sciences/Springer Verlag, 225-242, 2001.
- [132] B. Sapoval, M. Filoche, E.R. Weibel, *Smaller Is Better – But Not Too Small : A Physical Scale for the Design of the Mammalian Pulmonary Acinus*, Proc. Nat. Ac. Sc. **99** (16), 10411-10416, 2002.
- [133] B. Sapoval, E.R. Weibel, M. Filoche, *Diffusion Screening, Acinus Size and Optimal Design of Mammalian Lungs*, in "Fractals in Biology and Medecine", Eds. G.A. Losa, D. Merlini, T.F. Nonnenmacher, E.R. Weibel, 25-38, 2002.

- [134] W. Scheider, *Theory of the Frequency Dispersion of Electrode Polarization. Topology of Networks with Fractional Power Frequency Dependence*, J. Phys. Chem. **79**, 127-136, 1975.
- [135] B.-W. Schulze, *Pseudo-differential Operators on Manifolds with Singularities*, Amsterdam : North-Holland, 1991.
- [136] L. Schwartz, *Analyse*, 4 vol., Paris : Hermann, 1991-1992.
- [137] L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Paris : Hermann, 1978.
- [138] L. Schwartz, *Méthodes mathématiques de la physique*, Paris : CDU, 1963.
- [139] M.A. Shubin, *Pseudodifferential Operators and Spectral Theory*, 2nd Edition, Berlin : Springer, 2001.
- [140] F. Spitzer, *Principles of Random Walk*, New York : Springer, 1976.
- [141] W. Strieder, R. Aris, *Variational Methods Applied to Problems of Diffusion and Reaction*, Springer Tracts in Natural Philosophy, vol.24, 1973.
- [142] M.E. Taylor, *Pseudodifferential Operators*, Princeton, New Jersey : Princeton University Press, 1981.
- [143] M.E. Taylor, *Pseudodifferential Operators and Nonlinear PDE*, Boston : Birkhauser, 1991.
- [144] E.R. Weibel, *The Pathway for Oxygen. Structure and Function in the Mammalian Respiratory System*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, 1984.
- [145] A.D. Wentzell, *A Course in the Theory of Stochastic Processes*, McGraw-Hill, 1981.
- [146] T.A. Witten, L.M. Sander, *Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon*, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400-1403, 1981.
- [147] I. Wolff, *A Study of Polarization Capacity over a Wide Frequency Band*, Phys. Rev. **27**, 755-763, 1926.
- [148] T.H. Wolff, *Counterexamples with Harmonic Gradients in R^3* , in Essays on Fourier Analysis in Honor of Elias M. Stein, Princeton Math. Ser., Vol. 42, pp.321-384, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1995.
- [149] M. Yor, *Exponential Functionals of Brownian Motion and Related Processes*, Berlin, Springer, 2001.